

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

BSKB 703-205-8000
IHAMA, MikiO
0042-0437P
1081
Jc997 U.S. PTO
09/778874
02/08/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2000年 2月23日

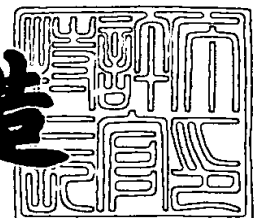
出願番号
Application Number: 特願2000-046268

出願人
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社

2000年 9月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3072885

【書類名】 特許願

【整理番号】 A000000570

【提出日】 平成12年 2月23日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03C 1/035

【発明の名称】 ハロゲン化銀写真乳剤及びこれを用いたハロゲン化銀写真感光材料

【請求項の数】 10

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 井浜 三樹男

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100058479

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴江 武彦

【電話番号】 03-3502-3181

【選任した代理人】

【識別番号】 100084618

【弁理士】

【氏名又は名称】 村松 貞男

【選任した代理人】

【識別番号】 100068814

【弁理士】

【氏名又は名称】 坪井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 良郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100091351

【弁理士】

【氏名又は名称】 河野 哲

【選任した代理人】

【識別番号】 100088683

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 誠

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800696

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハロゲン化銀写真乳剤及びこれを用いたハロゲン化銀写真感光材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 全投影面積の 70%以上が下記 (i) から (v) を満たす平板粒子で占められていることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

(i) (111) 面を主表面とする沃塩臭化銀粒子

(ii) 最小の長さを有する辺の長さに対する最大の長さを有する辺の長さの比が 2 以下である六角形粒子

(iii) 六角形の六つの頂点部のみにエピタキシャル接合を各々一つずつ合計六つ有する完全エピタキシャル粒子

(iv) 塩化銀含有率が 1 モル%以上 6 モル%以下

(v) 沃化銀含有率が 0.5 モル%以上 10 モル%以下

【請求項 2】 前記の平板粒子が、さらに「円相当径が 0.6 μm 以上で、厚みが 0.2 μm 以下」であることを特徴とする請求項 1 に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項 3】 全粒子の円相当径の変動係数が 30%以下であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項 4】 前記の平板粒子が、さらに「円相当径 1.0 μm 以上厚み 0.1 μm 以下」であることを特徴とする請求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項 5】 全粒子の円相当径の変動係数が 20%以下であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 項に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項 6】 前記の (iii) の要件が、「六角形の六つの頂点部のみにエピタキシャル接合を各々一つずつ合計六つ有する完全エピタキシャル粒子であり、かつ、エピタキシャル頂点部以外には転位線が存在しない」ことを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 項に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項 7】 前記の平板粒子が、さらに「全粒子の平均塩化銀含有率を C L モル%とした場合に、粒子の個々の塩化銀含有率が 0.7 C L ないし 1.3 C

Ｌの範囲内にある」ことを特徴とする請求項１ないし６のいずれか１項に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項８】 前記の平板粒子が、さらに「全粒子の平均沃化銀含有率をＩモル％とした場合に、粒子の個々の沃化銀含有率が０．７Ｉないし１．３Ｉの範囲内にある」ことを特徴とする請求項１ないし７のいずれか１項に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項９】 ４０℃での pBr が３．５以下であることを特徴とする請求項１ないし８のいずれか１項に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項１０】 支持体上に、請求項１ないし９のいずれか１項に記載のハロゲン化銀写真乳剤を含有する感光性層を有するハロゲン化銀写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ハロゲン化銀写真感光材料に用いるハロゲン化銀写真乳剤に関するものである。さらに詳しくは、保存性ならびに現像処理依存性に優れた高感度のハロゲン化銀写真乳剤に関するものである。更に本発明は、前記ハロゲン化銀写真乳剤を用いたハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

高感度のハロゲン化銀写真感光材料を得るために平板状ハロゲン化銀粒子（以下、「平板粒子という。」）を用いることは一般に良く知られている。これら平板粒子の増感法としてエピタキシャル接合を用いた増感法が特開昭５８－１０８５２６ならびに５９－１３３５４０号に開示されている。さらに、厚みがより薄いまたは円相当径がより大きい平板粒子への適用について特開平８－６９０６９、８－１０１４７２、８－１０１４７４、８－１０１４７５、８－１７１１６２、８－１７１１６３、８－１０１４７３、８－１０１４７６、９－２１１７６２、９－２１１７６３号、米国特許第５，６１２，１７６号、同第５，６１４，３５９号、同第５，６２９，１４４号、同第５，６３１，１２６号、同第５，６９１，１２７号、同５，７２６，００７号に開示されている。しかしながら、塩化

銀を主構成元素として用いるエピタキシャル増感方法は沃臭化銀を基本構成要素として組み立てられた撮影用感光材料においては基本的に不安定である。その理由は塩化銀の溶解度積が臭化銀および沃化銀の溶解度積よりも大きく、容易にハロゲン変換を受けることに起因する。そのためにエピタキシャル乳剤を用いた感光材料は保存時に感度の低下もしくはかぶりの上昇という問題を引き起こす。さらにはエピタキシャル部位の不安定な溶解性のために現像処理時のKBr量の変動により大きく写真性能が動くという問題点を有している。そのために、一般の撮影用感光感材への使用に対して汎用化できない。

【0003】

本発明者は、本発明を為すにあたり、従来のエピタキシャル乳剤ではエピタキシャル接合が粒子間で大きくばらついていることに注目した。従来のエピタキシャル乳剤においては、平板粒子によりエピタキシャル接合が平板粒子の頂点に一つから六つある粒子、平板粒子の辺上にある粒子、平板粒子の主表面上にある粒子が混在している。本発明者は全投影面積の70%以上が六角形平板粒子であり、かつ六つの頂点部のみに各々一つずつ合計六つのエピタキシャル接合を有する完全エピタキシャル平板粒子を用いることにより上記の問題が解決できることを本発明において新たに見出した。さらに乳剤中の過剰な臭素イオン濃度を上昇させても、すなわちpBrを下げてても塩化銀を構成元素として用いるエピタキシャル部位が安定に保たれることを新たに見出した。よって本発明において、pBrを低下させたエピタキシャル乳剤を用いることにより該乳剤を用いた感光材料の保存性ならびに処理性の問題をほぼ完全に解決することができた。

【0004】

本発明は平板粒子の高感度化と保存性、処理性の問題の解決を同時に満足させることができるハロゲン化銀写真乳剤及びこれを用いたハロゲン化銀写真感光材料を提供しようとするものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高感度で保存性が良く、かつ処理依存性の小さなハロゲン化銀写真乳剤及び写真感光材料を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記目的は、下記（１）～（１０）の手段によって達成された。

【0007】

（１）全投影面積の７０％以上が下記（ｉ）から（ｖ）を満たす平板粒子で占められていることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【0008】

（ｉ）（１１１）面を主表面とする沃塩臭化銀粒子

（ｉｉ）最小の長さを有する辺の長さに対する最大の長さを有する辺の長さの比が２以下である六角形粒子

（ｉｉｉ）六角形の六つの頂点部のみにエピタキシャル接合を各々一つずつ合計六つ有する完全エピタキシャル粒子

（ｉｖ）塩化銀含有率が１モル％以上６モル％以下

（ｖ）沃化銀含有率が０．５モル％以上１０モル％以下

（２）前記の平板粒子が、さらに「円相当径が０．６μm以上で、厚みが０．２μm以下」であることを特徴とする（１）に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0009】

（３）全粒子の円相当径の変動係数が３０％以下であることを特徴とする（１）または（２）に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0010】

（４）前記の平板粒子が、さらに「円相当径１．０μm以上厚み０．１μm以下」であることを特徴とする（１）ないし（３）のいずれか１に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0011】

（５）全粒子の円相当径の変動係数が２０％以下であることを特徴とする（１）ないし（４）のいずれか１に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0012】

（６）前記の（ｉｉｉ）の要件が、「六角形の六つの頂点部のみにエピタキシャル接合を各々一つずつ合計六つ有する完全エピタキシャル粒子であり、かつ、エ

ピタキシャル頂点部以外には転位線が存在しない」ことを特徴とする（１）ないし（５）のいずれか１に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【 0 0 1 3 】

（７）前記の平板粒子が、さらに「全粒子の平均塩化銀含有率をＣＬモル％とした場合に、粒子の個々の塩化銀含有率が０．７ＣＬないし１．３ＣＬの範囲内にある」ことを特徴とする（１）ないし（６）のいずれか１に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【 0 0 1 4 】

（８）前記の平板粒子が、さらに「全粒子の平均沃化銀含有率をＩモル％とした場合に、粒子の個々の沃化銀含有率が０．７Ｉないし１．３Ｉの範囲内にある」ことを特徴とする（１）ないし（７）のいずれか１に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【 0 0 1 5 】

（９）４０℃での pBr が３．５以下であることを特徴とする（１）ないし（８）のいずれか１に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【 0 0 1 6 】

（１０）支持体上に、（１）ないし（９）のいずれか１に記載のハロゲン化銀写真乳剤を含有する感光性層を有するハロゲン化銀写真感光材料。

【 0 0 1 7 】

【発明の実施の形態】

以下に本発明のハロゲン化銀写真乳剤について説明する。

本発明で平板粒子とは２つの対向する平行な（１１１）主表面を有するハロゲン化銀粒子を言う。本発明において用いる平板粒子は１枚の双晶面あるいは２枚以上の平行な双晶面を有する。双晶面とは（１１１）面の両側ですべての格子点のイオンが鏡像関係にある場合にこの（１１１）面のことをいう。

【 0 0 1 8 】

この平板粒子は、粒子を主表面に対して垂直方向から見た時、三角形状、六角形状もしくはこれらが丸みを帯びた円形状をしており、それぞれ互いに平行な外表面を有している。丸みを帯びた円形状の場合も、直線状の辺が同定できる場合

には、各辺を延長してできる六角形を用いて本発明に含まれるか否かを判断することができる。

【 0 0 1 9 】

本発明の乳剤は全粒子の投影面積の 7 0 % 以上が最小の長さを有する辺の長さに対する最大の長さを有する辺の長さの比が 2 以下の六角形の平板粒子である。前述の比の下限は当然 1 である。これにより後述する完全エピタキシャル平板粒子の調製が可能となる。本発明において完全エピタキシャル平板粒子とは、六角形平板粒子の六つの頂点部のみにエピタキシャル接合を各々一つずつ合計六つ有するものをいう。好ましくは全粒子の投影面積の 9 0 % 以上が最小の長さを有する辺の長さに対する、最大の長さを有する辺の長さの比が 2 以下の六角形の平板粒子である。より好ましくは全投影面積の 9 0 % 以上が最小の長さを有する辺の長さに対する、最大の長さを有する辺の長さの比が 1. 5 ないし 1 である平板粒子である。最小の長さを有する辺の長さに対する最大の長さを有する辺の長さの比が 1 以上 2 以下である上記六角形以外の平板粒子が、全投影面積の 3 0 % より多く混入すると完全エピタキシャル平板粒子の調製が困難となり保存性、処理依存性の問題が解決できない。

【 0 0 2 0 】

本発明の乳剤は好ましくは全粒子の円相当径の変動係数が 3 0 % 以下である。本発明の乳剤は単分散性であることが好ましい。本発明において用いる全ハロゲン化銀粒子の投影面積の円相当径の変動係数は 3 0 % 以下であることが好ましく、より好ましくは 2 5 % 以下、特に好ましくは 2 0 % 以下である。ここで円相当径の変動係数とは個々のハロゲン化銀粒子の円相当径の分布の標準偏差を平均円相当径で割った値である。単分散性が悪化するとエピタキシャル沈着が粒子間で不均一となるために本発明の完全エピタキシャル平板粒子の調製が困難となる。

【 0 0 2 1 】

平板粒子の円相当径は、例えばレプリカ法による透過電子顕微鏡写真を撮影して個々の粒子の投影面積と等しい面積を有する円の直径（円相当径）を求める。厚みはエピタキシャル沈着のために単純にはレプリカの影（シャドウ）の長さからは算出できない。しかしながらエピタキシャル沈着する前のレプリカの影の長

さを測定することにより算出できる。もしくはエピタキシャル沈着後でも平板粒子を塗布した試料を切断しその断面の電子顕微鏡写真を撮影して容易にもとめることができる。

【0022】

本発明において用いる平板粒子は好ましくは全投影面積の70%以上が円相当径0.6 μm 以上で厚み0.2 μm 以下ある。好ましくは、全投影面積の70%以上が円相当径10 μm 以下で、厚みが0.01 μm 以上である。より好ましくは全投影面積の70%以上が円相当径1.0 μm 以上で厚み0.1 μm 以下である。特に好ましくは全投影面積の90%以上が円相当径1.5 μm 以上で厚み0.1 μm 以下である。円相当径が大きく厚みが薄いほど1粒子あたりの表面積が大きくなるために完全エピタキシャル平板粒子の調製は困難となるが、このような粒子の調製により本発明の効果が顕著になる。

【0023】

本発明において用いる平板粒子は沃塩臭化銀である。基本的にホスト平板粒子が沃臭化銀もしくは沃塩臭化銀でありエピタキシャル沈着部位が塩化銀もしくは塩臭化銀もしくは沃塩臭化銀の組み合わせからなる。本発明において用いる平板粒子の塩化銀含有率は1モル%以上6モル%以下である。より好ましくは塩化銀含有率は1モル%以上5モル%以下である。また、本発明において用いる平板粒子の沃化銀含有率は0.5モル%以上10モル%以下である。より好ましくは沃化銀含有率は1モル%以上6モル%以下である。この条件を逸脱すると本発明の完全エピタキシャル平板粒子の調製は困難となる。

【0024】

本発明においては好ましくは、全投影面積の70%以上が、平均塩化銀含有率をC Lモル%とした場合に粒子個々の塩化銀含有率が0.7 C Lないし1.3 C Lの範囲内にあり、特に好ましくは0.8ないし1.2 C Lの範囲内にある。本発明の乳剤は全投影面積の70%以上が完全エピタキシャル平板粒子であるので基本的に粒子間の塩化銀含有率の分布は単分散である。さらに、好ましくは全投影面積の70%以上が、平均沃化銀含有率をIモル%とした場合に粒子個々の沃化銀含有率が0.7 Iないし1.3 Iの範囲内にあり、特に好ましくは0.8な

いし 1. 2 I の範囲内にある。粒子間の沃化銀含有率の分布が単分散であることにより完全エピタキシャル平板粒子の調製が可能となる。各々の粒子の塩化銀ならびに沃化銀含有率の測定には通常、EPMA法 (Electron Probe Micro Analyzer 法) が有効である。乳剤粒子を互いに接触しないように分散させた試料を作成し、電子線を放射することにより放射される X 線を分析することにより、電子線を照射した極微小領域の元素分析を行うことができる。この時、測定は電子線による試料損傷を防ぐため低温に冷却して行うことが好ましい。

【 0 0 2 5 】

本発明の乳剤は全投影面積の 7 0 % 以上が六角形の六つの頂点部のみにエピタキシャル接合を各々一つずつ合計六つ有する完全エピタキシャル平板粒子である。より好ましくは全投影面積の 9 0 % 以上が六角形の六つの頂点部のみにエピタキシャル接合を各々一つずつ合計六つ有する完全エピタキシャル平板粒子である。ここで頂点部とは平板粒子を主表面から垂直方向に見た時に頂点に隣接する 2 辺の内、短い方の辺の長さの $1/3$ を半径とする円内の部分を意味する。丸みを帯びた円形状の場合も、直線状の辺が同定できる場合には、各辺を延長してできる六角形の各辺の長さを用いる。また、頂点は、曲率のもっとも大きい点として同定することができる。この頂点部に各々一つ、合計六つエピタキシャル接合を有する粒子が本発明の完全エピタキシャル平板粒子である。通常は完全エピタキシャル平板粒子以外に平板粒子の主表面もしくは頂点部以外の辺上にエピタキシャル接合が形成される。本発明の完全エピタキシャル平板粒子とは、次のような粒子のことをいう。平板粒子のレプリカによる電子顕微鏡写真から任意に 1 0 0 粒子以上を抽出し、頂点部のみに六つのエピタキシャル接合を有する粒子、頂点部のみに五つ以下のエピタキシャル接合を有する粒子、ならびに辺上もしくは主表面上にもエピタキシャル接合を有する粒子の 3 つの分類にクラス分けする。頂点部のみに六つのエピタキシャル接合を有する粒子が全投影面積の 7 0 % 以上のものが本発明の完全エピタキシャル平板粒子である。より好ましくは全投影面積の 9 0 % 以上が完全エピタキシャル粒子である。

【 0 0 2 6 】

エピタキシャル部は塩化銀または塩臭化銀または沃塩臭化銀である。好ましくはホスト平板粒子よりも塩化銀含有率は1モル%以上高い。より好ましくはホスト平板粒子よりも塩化銀含有率は10モル%以上高い。但し、エピタキシャル部の塩化銀含有率は50モル%以下が好ましい。エピタキシャル部の臭化銀含有率は30モル%以上が好ましく、50%以上が特に好ましい。エピタキシャル部の沃化銀含有率は1モル%以上20モル%以下が好ましい。エピタキシャル部の銀量はホスト平板粒子の銀量の0.5モル%以上10モル%以下であることが好ましく、1モル%以上5モル%以下が更に好ましい。

【0027】

以上の条件を満足する本発明の完全エピタキシャル平板乳剤は乳剤の pBr を下げる事が可能となる。ここで pBr とは臭素イオン濃度の逆数の対数である。40℃での pBr を3.5以下に下げることが可能となったことにより保存性を著しく改良することができる。さらに沃臭化銀を基本構成要素として組み立てられた撮影用感光材料の中に組み込むことができ処理依存性の問題は解決できる。より好ましくは本発明の乳剤は40℃での pBr が3.0以下であり、特に好ましくは2.5以下で1.5以上である。

【0028】

本発明において、全投影面積の70%以上がエピタキシャル頂点部以外には転位線が存在しないことが好ましい。転位線はエピタキシャル沈着の優先的な沈着位を提供し、エピタキシャル頂点部以外の転位線は本発明の完全エピタキシャル平板粒子の形成を阻害する。好ましくは全投影面積の70%以上が転位線がゼロである。この場合、エピタキシャル沈着した部位を除く。最も好ましくは全投影面積の90%以上が転位線がゼロである。平板粒子の転位線は、例えばJ. F. Hamilton, Phot. Sci. Eng., 11, 57, (1967)やT. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. Japan, 35, 213, (1972)に記載の、低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察することができる。すなわち乳剤から粒子に転位線が発生するほどの圧力をかけないように注意して取り出したハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、電子線による損傷（プリントアウト等）を防ぐように試料を冷

却した状態で透過法により観察を行う。この時粒子の厚みが厚い程、電子線が透過しにくくなるので高圧型（ $0.25\mu\text{m}$ の厚さの粒子に対して 200kV 以上）の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。このような方法により得られた粒子の写真より、主表面に対して垂直方向から見た場合の各粒子についての転位線の位置および数を求めることができる。

【0029】

以下に上述した本発明の完全エピタキシャル平板粒子の具体的な調製法についてホスト平板粒子の調製とエピタキシャル部の調製の2つに分けて詳しく説明する。

【0030】

まず本発明の完全エピタキシャル平板粒子の調製に必要なホスト平板粒子について詳述する。本発明のホスト平板粒子の粒子内沃化銀の分布については2重構造以上の多重構造粒子が好ましい。ここで沃化銀の分布について構造をもっているとは各構造間で沃化銀含有率が $0.5\text{モル}\%$ 以上、より好ましくは $1\text{モル}\%$ 以上異なっていることを意味する。

【0031】

この沃化銀の分布についての構造は、基本的には粒子の調製工程の処方値から計算により求めることができる。各構造間での界面では沃化銀含有率の変化は急激に変化する場合となだらかに変化する場合があり得る。これらの確認のためには、分析上の測定精度を考慮する必要があるが、前述した、EPMA法が有効である。同手法により平板粒子を主表面に垂直方向から見た場合の粒子内沃化銀分布が解析できるが、同試料を固め、ミクロトームで超薄切片にカットした試料を用いることにより平板粒子の断面の粒子内沃化銀分布も解析することができる。

【0032】

本発明においてホスト平板粒子は最外殻の沃化銀含有率が内殻の沃化銀含有率よりも高い方が好ましい。最外殻の比率は全銀量に対して好ましくは $1\text{モル}\%$ 以上 $40\text{モル}\%$ 以下であって、その平均沃化銀含有率が $1\text{モル}\%$ 以上 $30\text{モル}\%$ 以下である。ここで最外殻の比率とは最終粒子を得るのに使用した銀量に対する最外殻の調製に用いた銀量の比率を意味する。平均沃化銀含有率とは最外殻の調製

に用いた銀量に対する最外殻の調製に用いた沃化銀量のモル比率の%を意味し、その分布については均一でも不均一でも良い。より好ましくは最外殻の比率は全銀量に対して5モル%以上20モル%以下であって、その平均沃化銀含有率が5モル%以上20モル%以下である。

【0033】

ホスト平板粒子の調製は基本的には核形成、熟成ならびに成長の3工程の組み合わせよりなる。

【0034】

核形成の工程においては米国特許第4, 713, 320号および同第4, 942, 120号に記載のメチオニン含量の少ないゼラチンを用いること、米国特許第4, 914, 014号に記載の高pBrで核形成を行うこと、特開平2-222940号に記載の短時間で核形成を行うことは本発明において用いる粒子の核形成工程においてきわめて有効である。本発明において特に好ましくは20℃から40℃の温度で低分子量の酸化処理ゼラチンの存在下で攪拌下、硝酸銀水溶液とハロゲン水溶液と低分子量の酸化処理ゼラチンを一分以内に添加することである。この時、系のpBrは2以上が好ましくpHは7以下が好ましい。硝酸銀水溶液の濃度は0.6モル/リットル以下の濃度が好ましい。以上の核形成法を用いることにより本発明の完全エピタキシャル平板粒子の形成が容易になる。

【0035】

熟成工程においては米国特許第5, 254, 453号記載の低濃度のベースの存在下でおこなうこと、米国特許第5, 013, 641号記載の高いpHでおこなうことは、本発明の平板粒子乳剤の熟成工程において用いることが可能である。米国特許第5, 147, 771号、同第5, 147, 772号、同第5, 147, 773号、同第5, 171, 659号、同第5, 210, 013号ならびに同第5, 252, 453号に記載のポリアルキレンオキサイド化合物を熟成工程もしくは後の成長工程で添加することが可能である。本発明においては熟成工程は好ましくは60℃以上80℃以下の温度で行われる。核形成直後または熟成途中にpBrは2以下に下げることが好ましい。また核形成直後から熟成終了時まで追加のゼラチンが好ましくは添加される。特に好ましいゼラチンはアミノ基

が 9 5 % 以上コハク化またはトリメリット化に修飾されたものである。これらのゼラチンを用いることにより本発明の完全エピタキシャル平板粒子の調製は容易になる。

【 0 0 3 6 】

本発明の成長工程においては米国特許第 4 , 6 7 2 , 0 2 7 号および同第 4 , 6 9 3 , 9 6 4 号に記載の硝酸銀水溶液と臭化物を含むハロゲン水溶液と沃化銀微粒子乳剤を同時に添加することが好ましく用いられる。沃化銀微粒子乳剤は実質的に沃化銀であれば良く、混晶となり得る限りにおいて臭化銀および／または塩化銀を含有していても良い。好ましくは 1 0 0 % 沃化銀である。沃化銀はその結晶構造において β 体、 γ 体ならびに米国特許第 4 , 6 7 2 , 0 2 6 号に記載されているように α 体もしくは α 体類似構造があり得る。本発明においては、その結晶構造の制限は特にはないが、 β 体と γ 体の混合物、さらに好ましくは β 体を用いられる。沃化銀微粒子乳剤は米国特許第 5 , 0 0 4 , 6 7 9 号等に記載の添加する直前に形成したものでも良いし、通常の水洗工程を経たものでもいずれでも良いが、本発明においては好ましくは通常の水洗工程を経たものが用いられる。沃化銀微粒子乳剤は、米国特許第 4 , 6 7 2 , 0 2 6 号等に記載の方法で容易に形成しうる。粒子形成時の p I 値を一定にして粒子形成を行う、銀塩水溶液と沃化物塩水溶液のダブルジェット添加法が好ましい。ここで p I は系の I^- イオン濃度の逆数の対数である。温度、p I、p H、ゼラチン等の保護コロイド剤の種類、濃度、ハロゲン化銀溶剤の有無、種類、濃度等に、特に制限はないが、粒子のサイズは $0.1 \mu m$ 以下、より好ましくは $0.07 \mu m$ 以下が本発明に都合が良い。微粒子であるために粒子形状は完全には特定できないが粒子サイズの分布の変動係数は 2 5 % 以下が好ましい。特に 2 0 % 以下の場合には、本発明の効果が著しい。ここで沃化銀微粒子乳剤のサイズおよびサイズ分布は、沃化銀微粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、カーボンレプリカ法ではなく直接、透過法によって観察して求める。これは粒子サイズが小さいために、カーボンレプリカ法による観察では測定誤差が大きくなるためである。粒子サイズは観察された粒子と等しい投影面積を有する円の直径と定義する。粒子サイズの分布についても、この等しい投影面積円直径を用いて求める。本発明において最も有効な沃

化銀微粒子は粒子サイズが $0.06\mu\text{m}$ 以下 $0.02\mu\text{m}$ 以上であり、粒子サイズ分布の変動係数が18%以下である。

【0037】

沃化銀微粒子乳剤は上述の粒子形成後、好ましくは米国特許第2,614,929号等に記載の通常の水洗およびpH、pI、ゼラチン等の保護コロイド剤の濃度調整ならびに含有沃化銀の濃度調整が行われる。pHは5以上7以下が好ましい。pI値は沃化銀の溶解度が最低になるpI値もしくはその値よりも高いpI値に設定することが好ましい。保護コロイド剤としては、平均分子量10万程度の通常のゼラチンが好ましく用いられる。平均分子量2万以下の低分子量ゼラチンも好ましく用いられる。また上記の分子量の異なるゼラチンを混合して用いると都合が良い場合がある。乳剤1kgあたりのゼラチン量は好ましくは10g以上100g以下である。より好ましくは20g以上80g以下である。乳剤1kgあたりの銀原子換算の銀量は好ましくは10g以上100g以下である。より好ましくは20g以上80g以下である。沃化銀微粒子乳剤は、通常あらかじめ溶解して添加するが、添加時には系の攪拌効率を十分に高める必要がある。好ましくは攪拌回転数は、通常よりも高めに設定される。攪拌時の泡の発生を防ぐために消泡剤の添加は効果的である。具体的には、米国特許第5,275,929号の実施例等に記述されている消泡剤が用いられる。

【0038】

本発明の成長工程において最も好ましく用いられるのは特開平2-188741号に記載の方法である。添加の直前に調製した臭化銀または沃臭化銀または沃塩臭化銀の超微粒子乳剤を平板粒子の成長時に連続添加し該超微粒子乳剤を溶解させて平板粒子を成長させる。超微粒子乳剤を調製するための外部混合機は強力な攪拌能力を有しており、該混合機に硝酸銀水溶液とハロゲン水溶液とゼラチンが添加される。ゼラチンは硝酸銀水溶液および／またはハロゲン水溶液と事前もしくは直前に混合して添加することができるしゼラチン水溶液単独で添加することもできる。ゼラチンは分子量が通常のものより小さいものが好ましく1000から50000が特に好ましい。アミノ基がフタル化またはコハク化またはトリメリット化に90%以上修飾されたゼラチンおよび／またはメチオニン含量を

低下させた酸化処理ゼラチンは特に好ましく用いられる。この方法を用いることにより本発明の完全エピタキシャル平板粒子の調製は容易になる。

【 0 0 3 9 】

本発明においてはホスト平板粒子の対向する (1 1 1) 主表面を連結する側面は全側面の 7 5 % 以下が (1 1 1) 面から構成されていることが特に好ましい。

【 0 0 4 0 】

ここで全側面の 7 5 % 以下が (1 1 1) 面から構成されるとは、全側面の 2 5 % よりも高い比率で (1 1 1) 面以外の結晶学的な面が存在するということである。通常その面は (1 0 0) 面であるとして理解しうるが、それ以外の面、すなわち (1 1 0) 面や、より高指数の面である場合も含みうる。本発明においては全側面の 7 0 % 以下が (1 1 1) 面から構成されていると効果が顕著である。

【 0 0 4 1 】

全側面の 7 0 % 以下が (1 1 1) 面から構成されているか否かは、その平板粒子のシャドーをかけたカーボンレプリカ法による電子顕微鏡写真から容易に判断しうる。通常側面の 7 5 % 以上が (1 1 1) 面から構成されている場合、六角形平板粒子においては、(1 1 1) 主表面に直接連結する 6 つの側面はたがい違いに (1 1 1) 主表面に対して鋭角と、鈍角で接続する。一方、全側面の 7 0 % 以下が (1 1 1) 面から構成されている場合、六角形平板粒子においては、(1 1 1) 主表面に直接連結する 6 つの側面は (1 1 1) 主表面に対してすべて鈍角で接続する。シャドーイングを 5 0 ° 以下の角度でかけることにより主表面に対する側面の鈍角と鋭角の判断ができる。好ましくは 3 0 ° 以下 1 0 ° 以上の角度でシャドーイングすることにより鈍角と鋭角の判断は容易となる。

【 0 0 4 2 】

さらに、(1 1 1) 面と (1 0 0) 面の比率を求める方法として増感色素の吸着を用いた方法が有効である。日本化学会誌、1 9 8 4、6 巻、ページ 9 4 2 ~ 9 4 7 に記載されている手法を用いて (1 1 1) 面と (1 0 0) 面の比率を定量的に求めることができる。該比率と前述した平板粒子の円相当直径と厚みを用いて全側面における (1 1 1) 面の比率を計算して求めることができる。この場合、平板粒子は該円相当直径と厚みを用いて円柱であると仮定する。この仮定によ

って総表面積に対する側面の比率を求めることができる。前述の増感色素の吸着を用いて求めた(100)面の比率を上記の側面の比率で割った値に100をかけた値が全側面における(100)面の比率である。100からその値をひけば全側面における(111)面の比率が求まることになる。本発明においては全側面における(111)面の比率が65%以下であると、さらに好ましい。

【0043】

本発明においてホスト平板粒子乳剤の全側面の75%以下を(111)面にする手法について説明する。最も一般的には、ホスト平板粒子乳剤の側面の(111)面の比率は平板粒子乳剤の調製時のpBrにて決定しうる。好ましくは最外殻形成に要する銀量の30%以上の添加を側面の(111)面の比率が減少、すなわち側面の(100)面の比率が増加するようなpBrに設定する。より好ましくは最外殻形成に要する銀量の50%以上の添加を側面の(111)面の比率が減少するようなpBrに設定する。

【0044】

別の方法として全銀量が添加された後に、側面の(100)面の比率が増加するようなpBrに設定し、熟成をすることによって、その比率を増加させることも可能である。

【0045】

側面の(100)面の比率が増加するようなpBrとは、系の温度、pH、ゼラチン等の保護コロイド剤の種類、濃度、ハロゲン化銀溶剤の有無、種類、濃度等によりその値は広範に変化しうる。通常は、好ましくはpBr 2.0以上5以下である。さらに好ましくはpBr 2.5以上4.5以下である。しかしながら、上述したようにこのpBrの値は例えばハロゲン化銀溶剤等の存在によって容易に変化しうる。本発明で用いることができるハロゲン化銀溶剤としては、米国特許第3,271,157号、同第3,531,286号、同第3,574,628号、特開昭54-1019号、同54-158917号等に記載された(a)有機チオエーテル類、特開昭53-82408号、同55-77737号、同55-2982号等に記載された(b)チオ尿素誘導体、特開昭53-144319号に記載された(c)酸素または硫黄原子と窒素原子とには含まれたチオカ

ルボニル基を有するハロゲン化銀溶剤、特開昭54-100717号に記載された(d)イミダゾール類、(e)亜硫酸塩、(f)アンモニア、(g)チオシアネート等があげられる。

【0046】

特に好ましい溶剤としては、チオシアネート、アンモニアおよびテトラメチルチオ尿素がある。また用いられる溶剤の量は種類によっても異なるが、例えばチオシアネートの場合、好ましい量はハロゲン化銀1モル当り 1×10^{-4} モル以上 1×10^{-2} モル以下である。

【0047】

平板粒子乳剤の側面の面指数を変化させる方法として欧州特許第515894A1号等を参考にすることができる。また米国特許第5,252,453号等に記載のポリアルキレンオキサイド化合物を用いることもできる。有効な方法として米国特許第4,680,254号、同第4,680,255号、同第4,680,256号ならびに同第4,684,607号等に記載の面指数改質剤を用いることができる。通常の写真用分光も上記と同様な面指数の改質剤として用いることができる。

【0048】

本発明において、ホスト平板粒子は転位線を持たないことが好ましい。前述した核形成、熟成、成長工程を組み合わせるにより転位線を消失させることができる。

【0049】

本発明の完全エピタキシャル平板粒子の調製に必要なエピタキシャル接合について詳述する。エピタキシャル沈着はホスト平板粒子の形成後すぐにおこなっても良いしホスト平板粒子の形成後、通常の脱塩を行った後に行っても良い。好ましくは通常の脱塩を行った後にエピタキシャル沈着を行う。好ましくは本発明のホスト平板粒子乳剤は脱塩のために水洗し、新しく用意した保護コロイドに分散にする。本発明のホスト平板乳剤の脱塩後に分散する保護コロイドとしては、ゼラチンを用いるのが有利である。最も好ましくは通常のゼラチンを化学的な方法で架橋した高分子量ゼラチンである。該ゼラチンを用いることにより本発明の完

全エピタキシャル平板粒子はさらに安定なものとなる。一方、それ以外の親水性コロイドも用いることができる。

【0050】

例えば、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼインのような蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類のようなセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体のような糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾールのような単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンやBull. Soc. Sci. Photo. Japan. No. 16. P30 (1966)に記載されたような酵素処理ゼラチンを用いてもよく、また、ゼラチンの加水分解物や酵素分解物も用いることができる。

【0051】

水洗の温度は目的に応じて選べるが、5℃～50℃の範囲で選ぶことが好ましい。水洗時のpHも目的に応じて選べるが2～10の間で選ぶことが好ましい。さらに好ましくは3～8の範囲である。水洗時のpAgも目的に応じて選べるが5～10の間で選ぶことが好ましい。水洗の方法としてヌードル水洗法、半透膜を用いた透析法、遠心分離法、凝析沈降法、イオン交換法のなかから選んで用いることができる。凝析沈降法の場合には硫酸塩を用いる方法、有機溶剤を用いる方法、水溶性ポリマーを用いる方法、ゼラチン誘導体を用いる方法などから選ぶことができる。

【0052】

脱塩後の分散時には、本発明の完全エピタキシャル平板粒子の調製のためにはpH、pAg、ゼラチン種と濃度、粘度を選択する。特にゼラチン濃度は重要であり1リットルあたり50g以上が好ましい。特に好ましくは70g以上120g以下である。少なすぎるとエピタキシャル沈着が平板粒子の主表面上に起こり、また多すぎると粘度上昇のためにエピタキシャル沈着が粒子間で不均一になる

【 0 0 5 3 】

本発明のエピタキシャル接合の部位指示剤には増感色素を利用する。用いる色素の量や種類を選択することによって、エピタキシャルの沈着位置をコントロールすることができる。色素は、飽和被覆量の50%から90%を添加することが好ましい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素が包含される。特に有用な色素は、シアニン色素に属する色素である。これらの色素類には、塩基性複素環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、例えば、ピロリン核、オキサゾリン核、チオゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、例えば、インドレニン核、ベンゾインドレニン核、インドール核、ベンゾオキサドール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンゾイミダゾール核、キノリン核が適用できる。これらの核は炭素原子上に置換基を有していてもよい。

【 0 0 5 4 】

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許第2, 688, 545号、同第2, 977, 229号、同第3, 397, 060号、同第3, 522, 052号、同第3, 527, 641号、同第3, 617, 293号、同第3, 628, 964号、同第3, 666, 480号、同第3, 672, 898号、同第3, 679, 428号、同第3, 703, 377号、同第3, 769, 301号、同第3, 814, 609号、同第3, 837, 862号、同第4, 026, 707号、英国特許第1, 344, 281号、同第1, 507, 803号、特公昭43-4936号、同53-12375号、特開昭52-110618号、同52-109925号に記載されている。

【 0 0 5 5 】

増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を同時または別個に添加してもよい。

【0056】

増感色素の吸着時にホスト平板粒子の表面組成の沃化銀含有率を高くしておく
と完全エピタキシャル平板粒子の調製に好ましい。増感色素の添加に先立って沃
素イオンを添加することが行われる。本発明においては前述した AgI 微粒子乳
剤を添加してホスト平板粒子の表面の沃化銀含有率を高くすることが最も好まし
く用いられる。これにより粒子間の沃化銀含有率の分布が均一となり増感色素の
吸着も均一になる。これにより完全エピタキシャル平板粒子の調製が可能となる
。これら沃素イオンもしくは沃化銀の添加量はホスト平板粒子に対して 1×10^{-4}
から 1×10^{-2} モルの範囲が好ましく 1×10^{-3} から 5×10^{-3} の範囲が特に
好ましい。

【0057】

エピタキシャル部の形成法はハロゲンイオンを含む溶液と AgNO_3 を含む溶
液の同時添加でも別々の添加でも良く、ホスト平板粒子よりも粒径の小さな AgCl
微粒子、 AgBr 微粒子、 AgI 微粒子の添加、あるいはそれらの混晶粒子の添加等と
適宜組み合わせて添加して形成しても良い。 AgNO_3 溶液を添加する場合は添
加時間は 30 秒以上 10 分以内であることが好ましく、1 分以上 5 分以内が特に
好ましい。本発明の完全エピタキシャル平板粒子を形成するためには添加する硝
酸銀溶液の濃度は 1.5 モル／リットル以下の濃度が好ましく特に 0.5 モル／
リットル以下の濃度が好ましい。この時系中の攪拌は効率良く行う必要があり、
系中の粘度は低い方が好ましい。

【0058】

エピタキシャル部の銀量はホスト平板粒子の銀量の 0.5 モル％以上 10 モル
％以下であることが好ましく、1 モル％以上 5 モル％以下が更に好ましい。少な
すぎると完全エピタキシャル平板粒子の調製ができないし、多すぎても不安定に
なる。

【0059】

エピタキシャル部の形成時の $p B r$ は 3.5 以上が好ましく、特に 4.0 以上が好ましい。温度は 35℃ 以上 45℃ 以下で行うことが好ましい。このエピタキシャル部の形成時に 6 シアノ金属錯体がドーピングされているのが好ましい。

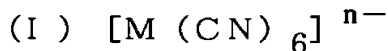
【 0 0 6 0 】

6 シアノ金属錯体のうち、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム又はクロムを含有するものが好ましい。金属錯体の添加量は、ハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-9} 乃至 10^{-2} モルの範囲であることが好ましく、ハロゲン化銀 1 モル当たり 10^{-8} 乃至 10^{-4} モルの範囲であることがさらに好ましい。金属錯体は、水または有機溶媒に溶かして添加することができる。有機溶媒は水と混和性を有することが好ましい。有機溶媒の例には、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、及びアミド類が含まれる。

【 0 0 6 1 】

金属錯体としては、下記式 (I) で表される 6 シアノ金属錯体が特に好ましい。6 シアノ金属錯体は、高感度の感光材料が得られ、しかも生感光材料を長期間保存したときでも被りの発生を抑制するという効果を有する。

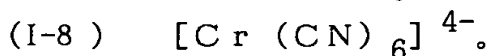
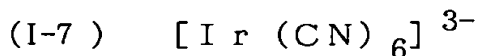
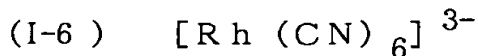
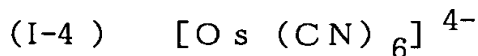
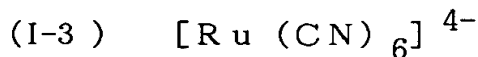
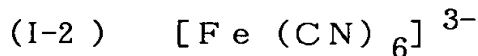
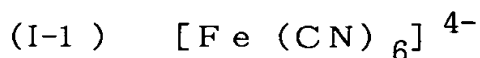
【 0 0 6 2 】



(式中、M は鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウムまたはクロムであり、n は 3 または 4 である。)

6 シアノ金属錯体の具体例を以下に示す。

【 0 0 6 3 】



【 0 0 6 4 】

6シアノ錯体の対カチオンは、水と混和しやすく、ハロゲン化銀乳剤の沈殿操作に適合しているイオンを用いることが好ましい。対イオンの例には、アルカリ金属イオン（例、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオン、リチウムイオン）、アンモニウムイオンおよびアルキルアンモニウムイオンが含まれる。

【 0 0 6 5 】

本発明の乳剤はエピタキシャル沈着後に前述した増感色素および／または後述するかぶり防止剤および／または安定剤を添加することが好ましい。

【 0 0 6 6 】

本発明においてはこの後以降に pBr を下げることが好ましい。本発明外のエピタキシャル乳剤はこの pBr の低下によりエピタキシャルの破壊がおこり写真性能が低感度のものとなる。一方、本発明の完全エピタキシャル平板粒子においてはこの pBr の低下が可能となり、保存性、処理性において顕著な効果を発揮できるようになる。好ましくは 40°C での pBr を 3.5 以下に下げる。より好ましくは本発明の乳剤は 40°C での pBr が 3.0 以下であり、特に好ましくは 2.5 以下である。 pBr の低下は KBr , $NaBr$ 等の臭素イオンを添加することにより基本的に行われる。

【 0 0 6 7 】

本発明の乳剤はエピタキシャル沈着後に化学増感を行うことが好ましい。本発明で好ましく実施しうる化学増感の一つはカルコゲン増感と貴金属増感の単独又は組合せであり、ジェームス (T. H. James) 著、ザ・フォトグラフィック・プロセス、第4版、マクミラン社刊、1977年、(T. H. James, The Theory of the Photographic Process, 4th ed, Macmillan, 1977) 67～76頁に記載されるように活性ゼラチンを用いて行うことができるし、またリサーチ・ディスクロージャー、120巻、1974年4月、12008；リサーチ・ディスクロージャー、34巻、1975年6月、13452、米国特許第2,642,361号、同第3,297,446号、同第3,772,031号、同第3,857,7

11、同第3, 901, 714号、同第4, 266, 018号、および同第3, 904, 415号、並びに英国特許第1, 315, 755号に記載されるように $pAg 5 \sim 10$ 、 $pH 5 \sim 8$ および温度 $30 \sim 80^{\circ}C$ において硫黄、セレン、テルル、金、白金、パラジウム、イリジウムまたはこれら増感剤の複数の組合せとすることができる。貴金属増感においては、金、白金、パラジウム、イリジウム等の貴金属塩を用いることができ、中でも特に金増感、パラジウム増感および両者の併用が好ましい。金増感の場合には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレナイドのような公知の化合物を用いることができる。パラジウム化合物はパラジウム2価塩または4価の塩を意味する。好ましいパラジウム化合物は、 R_2PdX_6 または R_2PdX_4 で表わされる。ここでRは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を表わす。Xはハロゲン原子を表わし塩素、臭素または沃素原子を表わす。

【0068】

具体的には、 K_2PdCl_4 、 $(NH_4)_2PdCl_6$ 、 Na_2PdCl_4 、 $(NH_4)_2PdCl_4$ 、 Li_2PdCl_4 、 Na_2PdCl_6 または K_2PdBr_4 が好ましい。金化合物およびパラジウム化合物はチオシアン酸塩あるいはセレノシアン酸塩と併用することが好ましい。

【0069】

硫黄増感剤として、ハイポ、チオ尿素系化合物、ロダニン系化合物および米国特許第3, 857, 711号、同第4, 266, 018号および同第4, 054, 457号に記載されている硫黄含有化合物を用いることができる。いわゆる化学増感助剤の存在下に化学増感することもできる。有用な化学増感助剤には、アザインデン、アザピリダジン、アザピリミジンのごとき、化学増感の過程でカブリを抑制し、且つ感度を増大するものとして知られた化合物が用いられる。化学増感助剤改質剤の例は、米国特許第2, 131, 038号、同第3, 411, 914号、同第3, 554, 757号、特開昭58-126526号および前述ダフィン著「写真乳剤化学」、138～143頁に記載されている。

【0070】

本発明の乳剤は金増感を併用することが好ましい。金増感剤の好ましい量とし

てハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-7}$ モルであり、さらに好ましいのは $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-7}$ モルである。パラジウム化合物の好ましい範囲は 1×10^{-3} から 5×10^{-7} モルである。チオシアン化合物あるいはセレノシアン化合物の好ましい範囲は 5×10^{-2} から 1×10^{-6} モルである。

【0071】

本発明において用いるハロゲン化銀粒子に対して使用する好ましい硫黄増感剤量はハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-7}$ モルであり、さらに好ましいのは $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-7}$ モルである。

【0072】

本発明の乳剤に対して好ましい増感法としてセレン増感がある。セレン増感においては、公知の不安定セレン化合物を用い、具体的には、コロイド状金属セレンウム、セレノ尿素類（例えば、N，N-ジメチルセレノ尿素、N，N-ジエチルセレノ尿素）、セレノケトン類、セレノアミド類のようなセレン化合物を用いることができる。セレン増感は硫黄増感あるいは貴金属増感あるいはその両方と組み合わせて用いた方が好ましい場合がある。

【0073】

テルル増感においては、不安定テルル化合物を用い、特開平4-224595号、同4-271341号、同4-333043号、同5-303157号、同6-27573号、同6-175258号、同6-180478号、同6-208184号、同6-208186号、同6-317867号、同7-140579号、同7-301879号、同7-301880号などに記載されている不安定テルル化合物を用いることができる。

【0074】

具体的には、ホスフィンテルリド類（例えば、ノルマルブチル-ジイソプロピルホスフィンテルリド、トリイソブチルホスフィンテルリド、トリノルマルブトキシホスフィンテルリド、トリイソプロピルホスフィンテルリド）、ジアシル（ジ）テルリド類（例えば、ビス（ジフェニルカルバモイル）ジテルリド、ビス（N-フェニル-N-メチルカルバモイル）ジテルリド、ビス（N-フェニル-N-メチルカルバモイル）テルリド、ビス（N-フェニル-N-ベンジルカルバ

モイル)テルリド、ビス(エトキシカルボニル)テルリド)、テルロ尿素類(例えば、N, N' -ジメチルエチレンテルロ尿素)、テルロアミド類、テルロエステル類などを用いればよい。好ましくはホスフィンテルリド類、ジアシル(ジ)テルリド類である。

【0075】

本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちチアゾール類、例えば、ベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、ブロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類(特に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール);メルカプトピリミジン類;メルカプトトリアジン類;例えば、オキサドリンチオンのようなチオケト化合物;アザインデン類、例えば、トリアザインデン類、テトラアザインデン類(特に4-ヒドロキシ置換(1, 3, 3a, 7)チトラアザインデン類)、ペンタアザインデン類のようなかぶり防止剤または安定剤として知られた、多くの化合物を加えることができる。例えば、米国特許第3, 954, 474号、同第3, 982, 947号、特公昭52-28660号に記載されたものを用いることができる。好ましい化合物の一つに特開昭63-212932号に記載された化合物がある。かぶり防止剤および安定剤は粒子形成前、粒子形成中、粒子形成後、水洗工程、水洗後の分散時、エピタキシャル形成時、化学増感前、化学増感中、化学増感後、塗布前のいろいろな時期に目的に応じて添加することができる。乳剤調製中に添加して本来のかぶり防止および安定化効果を発現する以外に、粒子の晶壁を制御する、粒子サイズを小さくする、粒子の溶解性を減少させる、化学増感を制御する、色素の配列を制御するなど多目的に用いることができる。

【0076】

本発明の乳剤調製時、例えば粒子形成時、脱塩工程、エピタキシャル形成時、

化学増感時、塗布前に金属イオンの塩を存在させることは目的に応じて好ましい。粒子にドーブする場合には粒子形成時、粒子表面の修飾あるいは化学増感剤として用いる時は粒子形成後、化学増感終了前に添加することが好ましい。粒子全体にドーブする場合と粒子のコア部のみ、あるいはシェル部のみにドーブする方法も選べる。例えば、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Sc、Y、La、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Au、Cd、Hg、Tl、In、Sn、Pb、Biを用いることができる。これらの金属はアンモニウム塩、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、水酸塩あるいは6配位錯塩、4配位錯塩など粒子形成時に溶解させることができる塩の形であれば添加できる。例えば、 CdBr_2 、 CdCl_2 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 K_3IrCl_6 、 $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$ 、 $\text{K}_4\text{Ru}(\text{CN})_6$ があげられる。配位化合物のリガンドとしてハロ、アコ、シアノ、シアネート、チオシアネート、ニトロシル、チオニトロシル、オキソ、カルボニルのなかから選ぶことができる。これらは金属化合物を1種類のみ用いてもよいが2種あるいは3種以上を組み合わせ用いてよい。

【0077】

金属化合物は水またはメタノール、アセトンのような適当な有機溶媒に溶かして添加するのが好ましい。溶液を安定化するためにハロゲン化水素水溶液（例えば、 HCl 、 HBr ）あるいはハロゲン化アルカリ（例えば、 KCl 、 NaCl 、 KBr 、 NaBr ）を添加する方法を用いることができる。また必要に応じ酸・アルカリなどを加えてもよい。金属化合物は粒子形成前の反応容器に添加しても粒子形成の途中で加えることもできる。また水溶性銀塩（例えば、 AgNO_3 ）あるいはハロゲン化アルカリ水溶液（例えば、 NaCl 、 KBr 、 KI ）に添加しハロゲン化銀粒子形成中連続して添加することもできる。さらに水溶性銀塩、ハロゲン化アルカリとは独立の溶液を用意し粒子形成中の適切な時期に連続して添加してもよい。さらに種々の添加方法を組み合わせるのも好ましい。

【0078】

本発明のハロゲン化銀写真乳剤を粒子形成中、粒子形成後でかつ化学増感前あ

るいは化学増感中、あるいは化学増感後に還元増感することは好ましい。

【0079】

ここで、還元増感とは、ハロゲン化銀乳剤に還元増感剤を添加する方法、銀熟成と呼ばれるpAg 1～7の低pAgの雰囲気で成長あるいは熟成させる方法、高pH熟成と呼ばれるpH 8～11の高pHの雰囲気で成長あるいは熟成させる方法のいずれを選ぶこともできる。また2つ以上の方法を併用することもできる。

【0080】

還元増感剤を添加する方法は還元増感のレベルを微妙に調節できる点で好ましい方法である。

【0081】

還元増感剤としては、例えば、第一錫塩、アスコルビン酸およびその誘導体、アミンおよびポリアミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物、ボラン化合物が公知である。本発明において用いる還元増感にはこれら公知の還元増感剤を選んで用いることができ、また2種以上の化合物を併用することもできる。還元増感剤としては塩化第一錫、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボラン、アスコルビン酸およびその誘導体が好ましい化合物である。還元増感剤の添加量は乳剤製造条件に依存するので添加量を選ぶ必要があるが、ハロゲン化銀1モル当り 10^{-7} ～ 10^{-3} モルの範囲が適当である。

【0082】

還元増感剤は、例えば、水あるいはアルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類のような有機溶媒に溶かし粒子成長中に添加される。あらかじめ反応容器に添加するのもよいが、粒子成長の適当な時期に添加する方法が好ましい。また水溶性銀塩あるいは水溶性アルカリハライドの水溶性にあらかじめ還元増感剤を添加しておき、これらの水溶液を用いてハロゲン化銀粒子を沈澱せしめてもよい。また粒子成長に伴って還元増感剤の溶液を何回かに分けて添加しても連続して長時間添加するのも好ましい方法である。

【0083】

本発明の乳剤の製造工程中に銀に対する酸化剤を用いることが好ましい。銀に対する酸化剤とは、金属銀に作用して銀イオンに変換せしめる作用を有する化合

物をいう。特にハロゲン化銀粒子の形成過程および化学増感過程において副生するきわめて微小な銀粒子を、銀イオンに変換せしめる化合物が有効である。ここで生成する銀イオンは、例えば、ハロゲン化銀、硫化銀、セレン化銀のような水に難溶の銀塩を形成してもよく、又、硝酸銀のような水に易溶の銀塩を形成してもよい。銀に対する酸化剤は、無機物であっても、有機物であってもよい。無機の酸化剤としては、例えば、オゾン、過酸化水素およびその付加物（例えば、 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{NaCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、ペルオキシ酸塩（例えば、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_8$ ）、ペルオキシ錯体化合物（例えば、 $\text{K}_2[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ti}(\text{O}_2)\text{OH} \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）、過マンガン酸塩（例えば、 KMnO_4 ）、クロム酸塩（例えば、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）のような酸素酸塩、沃素や臭素のようなハロゲン元素、過ハロゲン酸塩（例えば、過沃素酸カリウム）、高原子価の金属の塩（例えば、ヘキサシアノ第二鉄酸カリウム）およびチオスルホン酸塩がある。

【0084】

また、有機の酸化剤としては、p-キノンのようなキノン類、過酢酸や過安息香酸のような有機過酸化物、活性ハロゲンを放出する化合物（例えば、N-ブロムサクシンイミド、クロラミンT、クロラミンB）が例として挙げられる。

【0085】

本発明において用いる好ましい酸化剤は、オゾン、過酸化水素およびその付加物、ハロゲン元素、チオスルホン酸塩の無機酸化剤及びキノン類の有機酸化剤である。前述の還元増感と銀に対する酸化剤を併用するのは好ましい態様である。酸化剤を用いたのち還元増感を施す方法、その逆方法あるいは両者を同時に共存させる方法のなかから選んで用いることができる。これらの方法は粒子形成工程でも化学増感工程でも選んで用いることができる。

【0086】

本発明の感光材料は、支持体上に少なくとも1層の感光性層が設けられていればよい。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を少なくとも1つ有する

ハロゲン化銀写真感光材料である。該感光性層は青色光、緑色光、および赤色光の何れかに感色性を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感色性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとり得る。上記のハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には非感光性層を設けてもよい。これらには、後述のカプラー、D I R 化合物、混色防止剤等が含まれていてもよい。各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、DE 1,121,470あるいはGB 923,045に記載されているように高感度乳剤層、低感度乳剤層の2層を、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましい。また、特開昭57-112751、同62-200350、同62-206541、62-206543に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。

【 0 0 8 7 】

具体例として支持体から最も遠い側から、低感度青感光性層 (BL) / 高感度青感光性層 (BH) / 高感度緑感光性層 (GH) / 低感度緑感光性層 (GL) / 高感度赤感光性層 (RH) / 低感度赤感光性層 (RL) の順、またはBH/BL/GL/GH/RH/RLの順、またはBH/BL/GH/GL/RL/RHの順等に設置することができる。

【 0 0 8 8 】

また特公昭 55-34932 公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層 / GH / RH / GL / RL の順に配列することもできる。また特開昭56-25738、同62-63936に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層 / GL / RL / GH / RH の順に配列することもできる。

【 0 0 8 9 】

また特公昭49-15495に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464 に記載されて

いるように、同一感色性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層／高感度乳剤層／低感度乳剤層の順に配置されてもよい。

【0090】

その他、高感度乳剤層／低感度乳剤層／中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層／中感度乳剤層／高感度乳剤層の順に配置されていてもよい。また、4層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。

【0091】

色再現性を改良するために、US 4,663,271、同 4,705,744、同 4,707,436、特開昭62-160448、同63- 89850 の明細書に記載の、BL, GL, RLなどの主感光層と分光感度分布が異なる重層効果のドナー層 (CL) を主感光層に隣接もしくは近接して配置することが好ましい。

【0092】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、本発明の乳剤を含有する感光性層を少なくとも一層有すればよい。また、本発明の乳剤は何れの感光性層に含有させても本発明の効果を奏する。

【0093】

本発明に用いられる好ましいハロゲン化銀は約30モル%以下のヨウ化銀を含む、ヨウ臭化銀、ヨウ塩化銀、もしくはヨウ塩臭化銀である。特に好ましいのは約2モル%から約10モル%までのヨウ化銀を含むヨウ臭化銀もしくはヨウ塩臭化銀である。

【0094】

写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、板状のような変則的な結晶形を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。

【0095】

ハロゲン化銀の粒径は、約 $0.2\mu\text{m}$ 以下の微粒子でも投影面積直径が約 $10\mu\text{m}$ に至るまでの大サイズ粒子でもよく、多分散乳剤でも単分散乳剤でもよい。

【0096】

本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロー

ジャー（以下、R Dと略す）No.17643（1978年12月），22 ～23頁，“I．乳剤製造（Emulsion preparation and types）”、および同No.18716（1979年11月），64 8 頁、同No.307105（1989年11月），863 ～865 頁、およびグラフキデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊（P.Glafkides, Chimie et Phisique Photographiques, Paul Montel, 1967）、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊（G.F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry, Focal Press, 1966）、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊（V. L. Zelikman, et al., Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press, 1964）などに記載された方法を用いて調製することができる。

【 0 0 9 7 】

US 3,574,628、同 3,655,394およびGB 1,413,748に記載された単分散乳剤も好ましい。

【 0 0 9 8 】

また、アスペクト比が約3以上であるような平板状粒子も本発明に使用できる。平板状粒子は、ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング（Gutoff, Photographic Science and Engineering）、第14巻 248～257頁（1970年）；US 4,434,226、同 4,414,310、同 4,433,048、同 4,439,520 およびGB 2,112,157に記載の方法により簡単に調製することができる。

【 0 0 9 9 】

結晶構造は一様なものでも、内部と外部とが異質なハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造をなしていてもよい。エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、例えばロダン銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。

【 0 1 0 0 】

上記の乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型でも表面と内部のいずれにも潜像を有する型のいずれでもよいが、ネガ型の乳剤であることが必要である。内部潜像型のうち、特開昭 63-264740に記載のコア／シェル型内部潜像型乳剤であってもよく、この調製方法は特開昭

59-133542に記載されている。この乳剤のシェルの厚みは現像処理等によって異なるが、3～40nmが好ましく、5～20nmが特に好ましい。

【0101】

ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熟成、化学熟成および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用する添加剤はR D No.17643、同No.18716および同No.307105に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。

【0102】

本発明の感光材料には、感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子サイズ、粒子サイズ分布、ハロゲン組成、粒子の形状、感度の少なくとも1つの特性の異なる2種類以上の乳剤を、同一層中に混合して使用することができる。

【0103】

US 4,082,553に記載の粒子表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子、US 4,626,498、特開昭 59-214852に記載の粒子内部をかぶらせたハロゲン化銀粒子、コロイド銀を感光性ハロゲン化銀乳剤層および／または実質的に非感光性の親水性コロイド層に適用することが好ましい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子とは、感光材料の未露光部および露光部を問わず、一様に（非像様に）現像が可能となるハロゲン化銀粒子のことをいい、その調製法は、US 4,626,498、特開昭 59-214852に記載されている。粒子内部がかぶらされたコア／シェル型ハロゲン化銀粒子の内部核を形成するハロゲン化銀は、ハロゲン組成が異なってもよい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀としては、塩化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれをも用いることができる。これらのかぶらされたハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズとしては0.01～0.75 μm 、特に0.05～0.6 μm が好ましい。また、粒子形状は規則的な粒子でもよく、多分散乳剤でもよいが、単分散性（ハロゲン化銀粒子の重量または粒子数の少なくとも95%が平均粒子径の±40%以内の粒子径を有するもの）であることが好ましい。

【0104】

本発明には、非感光性微粒子ハロゲン化銀を使用することが好ましい。非感光性微粒子ハロゲン化銀とは、色素画像を得るための像様露光時には感光せずに、その現像処理において実質的に現像されないハロゲン化銀微粒子であり、

あらかじめカブラされていないほうが好ましい。微粒子ハロゲン化銀は、臭化銀の含有率が 0～100モル%であり、必要に応じて塩化銀および／または沃化銀を含有してもよい。好ましくは沃化銀を 0.5～10モル%含有するものである。微粒子ハロゲン化銀は、平均粒径（投影面積の円相当直径の平均値）が $0.01 \sim 0.5 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.02 \sim 0.2 \mu\text{m}$ がより好ましい。

【0105】

微粒子ハロゲン化銀は、通常の感光性ハロゲン化銀と同様の方法で調製できる。ハロゲン化銀粒子の表面は、光学的に増感される必要はなく、また分光増感も不要である。ただし、これを塗布液に添加するのに先立ち、あらかじめトリアゾール系、アザインデン系、ベンゾチアゾリウム系、もしくはメルカプト系化合物または亜鉛化合物などの公知の安定剤を添加しておくことが好ましい。この微粒子ハロゲン化銀粒子含有層に、コロイド銀を含有させることができる。

【0106】

本発明の感光材料の塗布銀量は、 $6.0\text{g}/\text{m}^2$ 以下が好ましく、 $4.5\text{g}/\text{m}^2$ 以下が最も好ましい。

【0107】

本発明に使用できる写真用添加剤も R D に記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。

【0108】

添加剤の種類	R D 17643	R D 18716	R D 307105
1. 化学増感剤	2 3 頁	648 頁右欄	866 頁
2. 感度上昇剤		648 頁右欄	
3. 分光増感剤、 強色増感剤	23～24 頁	648 頁右欄 ～649 頁右欄	866 ～868 頁
4. 増 白 剤	2 4 頁	647 頁右欄	868 頁
5. 光吸収剤、 フィルター 染料、紫外 線吸収剤	25 ～26 頁	649 頁右欄 ～650 頁左欄	873 頁

6. バインダー	2 6 頁	651 頁左欄	873 ～874 頁
7. 可塑剤、 潤滑剤	2 7 頁	650 頁右欄	876頁
8. 塗布助剤、 表面活性剤	26 ～27頁	650 頁右欄	875 ～876 頁
9. スタチック 防止剤	2 7 頁	650 頁右欄	876 ～877 頁
10. マット剤			878 ～879 頁。

【0 1 0 9】

本発明の感光材料には種々の色素形成カプラーを使用することができるが、以下のカプラーが特に好ましい。

【0 1 1 0】

イエローカプラー： EP 502,424A の式(I),(II)で表わされるカプラー； EP 513,496A の式(1),(2) で表わされるカプラー（特に18頁のY-28）； EP 568,037Aのクレーム 1 の式(I) で表わされるカプラー； US5,066,576のカラム 1 の45～55行の一般式(I) で表わされるカプラー； 特開平4-274425の段落0008の一般式(I) で表わされるカプラー； EP 498,381A1の40頁のクレーム 1 に記載のカプラー（特に18頁のD-35）； EP 447,969A1 の 4 頁の式(Y) で表わされるカプラー（特にY-1(17頁),Y-54(41 頁))； US 4,476,219のカラム 7 の36～58行の式(II)～(IV)で表わされるカプラー（特にII-17,19(カラム17),II-24(カラム19))。

【0 1 1 1】

マゼンタカプラー； 特開平3-39737(L-57(11 頁右下),L-68(12 頁右下),L-77(13 頁右下)； EP 456,257 の A-4 -63(134頁), A-4 -73,-75(139頁)； EP 486,965 のM-4,-6(26 頁),M-7(27頁)； EP 571,959AのM-45(19 頁)；特開平5-204106の(M-1)(6 頁)；特開平4-362631の段落0237のM-22。

【0 1 1 2】

シアンカプラー： 特開平4-204843のCX-1,3,4,5,11,12,14,15(14 ～16頁)； 特開平4-43345 のC-7,10(35 頁),34,35(37頁),(I-1),(I-17)(42 ～43頁)； 特開平6-67385 の請求項 1 の一般式(Ia)または(Ib)で表わされるカプラー。

【 0 1 1 3 】

ポリマーカプラー：特開平2-44345 のP-1,P-5(11頁)。

【 0 1 1 4 】

発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、US 4,366,237、GB 2,125,570、EP 96,873B、DE3,234,533に記載のものが好ましい。

【 0 1 1 5 】

発色色素の不要吸収を補正するためのカプラーは、EP 456,257A1の5 頁に記載の式(CI),(CII),(CIII),(CIV) で表わされるイエローカラードシアンカプラー (特に84頁のYC-86)、該EPに記載のイエローカラードマゼンタカプラーExM-7(202 頁)、EX-1(249 頁)、EX-7(251 頁)、US 4,833,069に記載のマゼンタカラードシアンカプラーCC-9 (カラム8)、CC-13(カラム10)、US 4,837,136の(2)(カラム8)、W092/11575のクレーム1の式(A) で表わされる無色のマスキングカプラー (特に36～45頁の例示化合物) が好ましい。

【 0 1 1 6 】

写真性有用基を放出するカプラーとしては、以下のものが挙げられる。現像抑制剤放出化合物：EP 378,236A1の11頁に記載の式(I),(II),(III),(IV) で表わされる化合物 (特にT-101(30頁),T-104(31頁),T-113(36頁),T-131(45頁),T-144(51 頁),T-158(58頁))、EP 436,938A2の 7頁に記載の式(I) で表わされる化合物 (特にD-49(51 頁))、EP 568,037A の式(1) で表わされる化合物 (特に(23)(11 頁))、EP 440,195A2の5 ～6 頁に記載の式(I),(II),(III)で表わされる化合物 (特に29頁のI-(1)) ；漂白促進剤放出化合物：EP 310,125A2の5 頁の式(I),(I')で表わされる化合物 (特に61頁の(60),(61)) 及び特開平6-59411 の請求項1の式(I) で表わされる化合物 (特に(7)(7 頁))； リガンド放出化合物：US 4,555,478のクレーム1に記載のLIG-X で表わされる化合物 (特にカラム12の21～41行目の化合物) ；ロイコ色素放出化合物：US 4,749,641のカラム3～8の化合物1～6；蛍光色素放出化合物：US 4,774,181のクレーム1のCOUP-DYEで表わされる化合物 (特にカラム7～10の化合物1～11) ；現像促進剤又はカブラセ剤放出化合物：US 4,656,123のカラム3の式(1)、(2)、(3) で表わされる化合物 (特にカラム25の(I-22)) 及びEP 450,637A2の75頁36～38行目のExZK-2；離脱して初めて色素と

なる基を放出する化合物：US 4,857,447のクレーム1の式(I)で表わされる化合物（特にカラム25～36のY-1～Y-19）。

【0117】

カプラー以外の添加剤としては、以下のものが好ましい。

【0118】

油溶性有機化合物の分散媒：特開昭62-215272のP-3,5,16,19,25,30,42,49,54,55,66,81,85,86,93(140～144頁)；油溶性有機化合物の含浸用ラテックス：US 4,199,363に記載のラテックス；現像主薬酸化体スカベンジャー：US 4,978,606のカラム2の54～62行の式(I)で表わされる化合物（特にI-, (1), (2), (6), (12)（カラム4～5）、US 4,923,787のカラム2の5～10行の式（特に化合物1（カラム3））；ステイン防止剤：EP 298321Aの4頁30～33行の式(I)～(III),特にI-47,72,III-1,27(24～48頁)；褪色防止剤：EP 298321AのA-6,7,20,21,23,24,25,26,30,37,40,42,48,63,90,92,94,164(69～118頁),US5,122,444のカラム25～38のII-1～III-23,特にIII-10,EP 471347Aの8～12頁のI-1～III-4,特にII-2,US 5,139,931のカラム32～40のA-1～48,特にA-39,42；発色増強剤または混色防止剤の使用量を低減させる素材：EP 411324Aの5～24頁のI-1～II-15,特にI-46；ホルマリンスカベンジャー：EP 477932Aの24～29頁のSCV-1～28,特にSCV-8；硬膜剤：特開平1-214845の17頁のH-1,4,6,8,14,US 4,618,573のカラム13～23の式(VII)～(XII)で表わされる化合物(H-1～54),特開平2-214852の8頁右下の式(6)で表わされる化合物(H-1～76),特にH-14,US 3,325,287のクレーム1に記載の化合物；現像抑制剤プレカーサー：特開昭62-168139のP-24,37,39(6～7頁)；US 5,019,492のクレーム1に記載の化合物,特にカラム7の28,29；防腐剤、防黴剤：US 4,923,790のカラム3～15のI-1～III-43,特にII-1,9,10,18,III-25；安定剤、かぶり防止剤：US 4,923,793のカラム6～16のI-1～(14),特にI-1,60,(2),(13),US 4,952,483のカラム25～32の化合物1～65,特に36；化学増感剤：トリフェニルホスフィン セレニド,特開平5-40324の化合物50；染料：特開平3-156450の15～18頁のa-1～b-20,特にa-1,12,18,27,35,36,b-5,27～29頁のV-1～23,特にV-1,EP 445627Aの33～55頁のF-I-1～F-II-43,特にF-I-11,F-II-8,EP 457153Aの17～28頁のIII-1～36,特にIII-1,3,W0 88/047

94の8～26のDye-1～124の微結晶分散体、EP 319999Aの6～11頁の化合物1～22、特に化合物1、EP 519306Aの式(1)ないし(3)で表わされる化合物D-1～87(3～28頁)、US 4,268,622の式(I)で表わされる化合物1～22(カラム3～10)、US 4,923,788の式(I)で表わされる化合物(1)～(31)(カラム2～9); UV吸収剤: 特開昭46-3335の式(1)で表わされる化合物(18b)～(18r), 101～427(6～9頁)、EP 520938Aの式(I)で表わされる化合物(3)～(66)(10～44頁)及び式(III)で表わされる化合物HBT-1～10(14頁)、EP 521823Aの式(1)で表わされる化合物(1)～(31)(カラム2～9)。

【 0 1 1 9 】

本発明は、一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーペーパー、カラーポジフィルムおよびカラー反転ペーパーのような種々のカラー感光材料に適用することができる。また、特公平2-32615、実公平3-39784に記載されているレンズ付きフィルムユニット用に好適である。

【 0 1 2 0 】

本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のRD.No.17643の28頁、同No.18716の647頁右欄から648頁左欄、および同No.307105の879頁に記載されている。

【 0 1 2 1 】

本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が $28\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $23\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $18\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $16\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。また膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は30秒以下が好ましく、20秒以下がより好ましい。 $T_{1/2}$ は、発色現像液で 30°C 、3分15秒処理した時に到達する最大膨潤膜厚の90%を飽和膜厚としたとき、膜厚がその1/2に到達するまでの時間と定義する。膜厚は、 25°C 相対湿度55%調湿下(2日)で測定した膜厚を意味し、 $T_{1/2}$ は、エー・グリーン(A.Green)らのフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Photogr.Sci.Eng.), 19巻、2, 124～129頁に記載の型のスエロメーター(膨潤計)を使用することにより測定できる。 $T_{1/2}$ は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは

塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。また、膨潤率は 150～400 % が好ましい。膨潤率とは、さきに述べた条件下での最大膨潤膜厚から、式：(最大膨潤膜厚－膜厚)／膜厚 により計算できる。

【 0 1 2 2 】

本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の反対側に、乾燥膜厚の総和が $2\ \mu\text{m}$ ～ $20\ \mu\text{m}$ の親水性コロイド層（バック層と称す）を設けることが好ましい。このバック層には、前述の光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤、スタチック防止剤、硬膜剤、バインダー、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤を含有させることが好ましい。このバック層の膨潤率は 150 ～ 500 % が好ましい。

【 0 1 2 3 】

本発明の感光材料は、前述の R D . No . 17643 の 28～29 頁、同 No . 18716 の 651 左欄～右欄、および同 No . 307105 の 880 ～ 881 頁に記載された通常の方法によって現像処理することができる。

【 0 1 2 4 】

次に、本発明に使用されるカラーネガフィルム用の処理液について説明する。本発明に使用される発色現像液には、特開平 4-121739 の第 9 頁右上欄 1 行～第 11 頁左下欄 4 行に記載の化合物を使用することができる。特に迅速な処理を行う場合の発色現像主薬としては、2-メチル-4-〔N-エチル-N-(2-ヒドロキシエチル) アミノ〕アニリン、2-メチル-4-〔N-エチル-N-(3-ヒドロキシプロピル) アミノ〕アニリン、2-メチル-4-〔N-エチル-N-(4-ヒドロキシブチル) アミノ〕アニリンが好ましい。

【 0 1 2 5 】

これらの発色現像主薬は発色現像液 1 リットル（以下、「L」とも表記する。）あたり 0.01～0.08 モルの範囲で使用することが好ましく、特に 0.015～0.06 モル、更には 0.02～0.05 モルの範囲で使用することが好ましい。また発色現像液の補充液には、この濃度の 1.1～3 倍の発色現像主薬を含有させておくことが好ましく、特に 1.3～2.5 倍を含有させておくことが好ましい。

【 0 1 2 6 】

発色現像液の保恒剤としては、ヒドロキシルアミンが広範に使用できるが、よ

り高い保恒性が必要な場合は、アルキル基やヒドロキシアルキル基、スルホアルキル基、カルボキシアルキル基などの置換基を有するヒドロキシルアミン誘導体が好ましく、具体的にはN, N-ジ(スルホエチル)ヒドロキルアミン、モノメチルヒドロキシルアミン、ジメチルヒドロキシルアミン、モノエチルヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキルアミン、N, N-ジ(カルボキシエチル)ヒドロキルアミンが好ましい。上記の中でも、特にN, N-ジ(スルホエチル)ヒドロキルアミンが好ましい。これらはヒドロキシルアミンと併用してもよいが、好ましくはヒドロキシルアミンの代わりに、1種または2種以上使用することが好ましい。

【0127】

保恒剤は1Lあたり0.02～0.2モルの範囲で使用するものが好ましく、特に0.03～0.15モル、更には0.04～0.1モルの範囲で使用するものが好ましい。また補充液においては、発色現像主薬の場合と同様に、母液(処理タンク液)の1.1～3倍の濃度で保恒剤を含有させておくことが好ましい。

【0128】

発色現像液には、発色現像主薬の酸化物のタール化防止剤として亜硫酸塩が使用される。亜硫酸塩は1Lあたり0.01～0.05モルの範囲で使用するものが好ましく、特に0.02～0.04モルの範囲が好ましい。補充液においては、これらの1.1～3倍の濃度で使用するものが好ましい。

【0129】

また、発色現像液のpHは9.8～11.0の範囲が好ましいが、特に10.0～10.5が好ましく、また補充液においては、これらの値から0.1～1.0の範囲で高い値に設定しておくことが好ましい。このようなpHを安定して維持するには、炭酸塩、リン酸塩、スルホサリチル酸塩、ホウ酸塩などの公知の緩衝剤が使用される。発色現像液の補充量は、感光材料1 m^2 あたり80～1300mLが好ましいが、環境汚濁負荷の低減の観点から、より少ない方が好ましく、具体的には80～600mL、更には80～400mLが好ましい。

【0130】

発色現像液中の臭化物イオン濃度は、通常、1Lあたり0.01～0.06モルである

が、感度を保持しつつカブリを抑制してディスクリミネーションを向上させ、かつ、粒状性を良化させる目的からは、1 Lあたり 0.015～0.03モルに設定することが好ましい。臭化物イオン濃度をこのような範囲に設定する場合に、補充液には下記の式で算出した臭化物イオンを含有させればよい。ただし、Cが負になる時は、補充液には臭化物イオンを含有させないことが好ましい。

【0 1 3 1】

$$C = A - W / V$$

C：発色現像補充液中の臭化物イオン濃度（モル/L）

A：目標とする発色現像液中の臭化物イオン濃度（モル/L）

W：1 m²の感光材料を発色現像した場合に、感光材料から発色現像液に溶出する臭化物イオンの量（モル）

V：1 m²の感光材料に対する発色現像補充液の補充量（L）。

【0 1 3 2】

また、補充量を低減した場合や、高い臭化物イオン濃度に設定した場合、感度を高める方法として、1-フェニル-3-ピラゾリドンや1-フェニル-2-メチル-2-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドンに代表されるピラゾリドン類や3, 6-ジチア-1, 8-オクタジオールに代表されるチオエーテル化合物などの現像促進剤を使用することも好ましい。

【0 1 3 3】

本発明における漂白能を有する処理液には、特開平4-125558の第4頁左下欄16行～第7頁左下欄6行に記載された化合物や処理条件を適用することができる。漂白剤は酸化還元電位が150mV以上のものが好ましいが、その具体例としては特開平5-72694、同5-173312に記載のものが好ましく、特に1, 3-ジアミノプロパン四酢酸、特開平5-173312号第7頁の具体例1の化合物の第二鉄錯塩が好ましい。

【0 1 3 4】

また、漂白剤の生分解性を向上させるには、特開平4-251845、同4-268552、EP 588,289、同 591,934、特開平6-208213に記載の化合物第二鉄錯塩を漂白剤として使用することが好ましい。これらの漂白剤の濃度は、漂白能を有する液1 Lあ

たり0.05～ 0.3モルが好ましく、特に環境への排出量を低減する目的から、 0.1モル～0.15モルで設計することが好ましい。また、漂白能を有する液が漂白液の場合は、1Lあたり0.2モル～1モルの臭化物を含有させることが好ましく、特に0.3～ 0.8モルを含有させることが好ましい。

【0 1 3 5】

漂白能を有する液の補充液には、基本的に以下の式で算出される各成分の濃度を含有させる。これにより、母液中の濃度を一定に維持することができる。

【0 1 3 6】

$$C R = C T \times (V 1 + V 2) / V 1 + C P$$

C R : 補充液中の成分の濃度

C T : 母液（処理タンク液）中の成分の濃度

C P : 処理中に消費された成分の濃度

V 1 : 1 m^2 の感光材料に対する漂白能を有する補充液の補充量（mL）

V 2 : 1 m^2 の感光材料による前浴からの持ち込み量（mL）。

【0 1 3 7】

その他、漂白液にはpH緩衝剤を含有させることが好ましく、特にコハク酸、マレイン酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸など、臭気の少ないジカルボン酸を含有させることが好ましい。また、特開昭53-95630、R D No.17129、US 3,893,858に記載の公知の漂白促進剤を使用することも好ましい。

【0 1 3 8】

漂白液には、感光材料 1 m^2 あたり50～1000mLの漂白補充液を補充することが好ましく、特に80～ 500mL、さらには 100～ 300mLの補充をすることが好ましい。さらに漂白液にはエアレーションを行なうことが好ましい。

【0 1 3 9】

定着能を有する処理液については、特開平4-125558の第7頁左下欄10行～第8頁右下欄19行に記載の化合物や処理条件を適用することができる。

【0 1 4 0】

特に、定着速度と保恒性を向上させるために、特開平6-301169の一般式（I）と（II）で表される化合物を、単独あるいは併用して定着能を有する処理液に含

有させることが好ましい。また p-トルエンスルフィン酸塩をはじめ、特開平1-224762に記載のスルフィン酸を使用することも、保恒性の向上の上で好ましい。

【 0 1 4 1 】

漂白能を有する液や定着能を有する液には、脱銀性の向上の観点からカチオンとしてアンモニウムを用いることが好ましいが、環境汚染低減の目的からは、アンモニウムを減少或いはゼロにする方が好ましい。

【 0 1 4 2 】

漂白、漂白定着、定着工程においては、特開平1-309059に記載のジェット攪拌を行なうことが特に好ましい。

【 0 1 4 3 】

漂白定着また定着工程における補充液の補充量は、感光材料 1 m^2 あたり 100～1000mLであり、好ましくは 150～700mL、特に好ましくは 200～600mLである。漂白定着や定着工程には、各種の銀回収装置をインラインやオフラインで設置して銀を回収することが好ましい。インラインで設置することにより、液中の銀濃度を低減して処理できる結果、補充量を減少させることができる。また、オフラインで銀回収して残液を補充液として再利用することも好ましい。

【 0 1 4 4 】

漂白定着工程や定着工程は複数の処理タンクで構成することができ、各タンクはカスケード配管して多段向流方式にすることが好ましい。現像機の大きさとのバランスから、一般には2タンクカスケード構成が効率的であり、前段のタンクと後段のタンクにおける処理時間の比は、0.5 : 1～1 : 0.5 の範囲にすることが好ましく、特に 0.8 : 1～1 : 0.8 の範囲が好ましい。

【 0 1 4 5 】

漂白定着液や定着液には、保恒性の向上の観点から金属錯体になっていない遊離のキレート剤を存在させることが好ましいが、これらのキレート剤としては、漂白液に関して記載した生分解性キレート剤を使用することが好ましい。

【 0 1 4 6 】

水洗および安定化工程に関しては、上記の特開平4-125558、第12頁右下欄6行～第13頁右下欄第16行に記載の内容を好ましく適用することができる。特に、安

定液にはホルムアルデヒドに代わってEP 504,609、同 519,190に記載のアゾリルメチルアミン類や特開平4-362943に記載のN-メチロールアゾール類を使用することや、マゼンタカプラーを二当量化してホルムアルデヒドなどの画像安定化剤を含まない界面活性剤の液にすることが、作業環境の保全の観点から好ましい。また、感光材料に塗布された磁気記録層へのゴミの付着を軽減するには、特開平6-289559に記載の安定液が好ましく使用できる。

【0147】

水洗および安定液の補充量は、感光材料1 m^2 あたり80~1000mLが好ましく、特に100~500mL、さらには150~300mLが、水洗または安定化機能の確保と環境保全のための廃液減少の両面から好ましい範囲である。このような補充量で行なう処理においては、バクテリアや黴の繁殖防止のために、チアベンダゾール、1,2-ベンゾイソチアゾリン-3オン、5-クロロ-2-メチルイソチアゾリン-3-オンのような公知の防黴剤やゲンタマイシンのような抗生物質、イオン交換樹脂等によって脱イオン処理した水を用いることが好ましい。脱イオン水と防菌剤や抗生物質は、併用することがより効果的である。

【0148】

また、水洗または安定液タンク内の液は、特開平3-46652、同3-53246、同-355542、同3-121448、同3-126030に記載の逆浸透膜処理を行なって補充量を減少させることも好ましく、この場合の逆浸透膜は、低圧逆浸透膜であることが好ましい。

【0149】

本発明における処理においては、発明協会公開技報、公技番号94-4992に開示された処理液の蒸発補正を実施することが特に好ましい。特に第2頁の(式-1)に基づいて、現像機設置環境の温度及び湿度情報を用いて補正する方法が好ましい。蒸発補正に使用する水は、水洗の補充タンクから採取することが好ましく、その場合は水洗補充水として脱イオン水を用いることが好ましい。

【0150】

本発明に用いられる処理剤としては、上記公開技報の第3頁右欄15行から第4頁左欄32行に記載のものが好ましい。また、これに用いる現像機としては、第3

頁右欄の第22行から28行に記載のフィルムプロセサーが好ましい。

【0151】

本発明を実施するに好ましい処理剤、自動現像機、蒸発補正方式の具体例については、上記の公開技報の第5頁右欄11行から第7頁右欄最終行までに記載されている。

【0152】

本発明に使用される処理剤の供給形態は、使用液状態の濃度または濃縮された形の液剤、あるいは顆粒、粉末、錠剤、ペースト状、乳液など、いかなる形態でもよい。このような処理剤の例として、特開昭63-17453には低酸素透過性の容器に収納した液剤、特開平4-19655、同4-230748には真空包装した粉末あるいは顆粒、同4-221951には水溶性ポリマーを含有させた顆粒、特開昭51-61837、特開平6-102628には錠剤、特表昭57-500485にはペースト状の処理剤が開示されており、いずれも好ましく使用できるが、使用時の簡便性の面から、予め使用状態の濃度で調製してある液体を使用することが好ましい。

【0153】

これらの処理剤を収納する容器には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニール、ポリエチレンテレフタレート、ナイロンなどが、単独あるいは複合材料として使用される。これらは要求される酸素透過性のレベルに合わせて選択される。発色現像液などの酸化されやすい液に対しては、低酸素透過性の素材が好ましく、具体的にはポリエチレンテレフタレートやポリエチレンとナイロンの複合材料が好ましい。これらの材料は500～1500 μ mの厚さで、容器に使用され、酸素透過性を20mL/m²・24hrs・atm以下にすることが好ましい。

【0154】

次に本発明に使用されるカラー反転フィルム用の処理液について説明する。

カラー反転フィルム用の処理については、アズテック有限会社発行の公知技術第6号（1991年4月1日）第1頁5行～第10頁5行、及び第15頁8行～第24頁2行に詳細に記載されており、その内容はいずれも好ましく適用することができる。

【0155】

カラー反転フィルムの処理においては、画像安定化剤は調整浴か最終浴に含有される。このような画像安定化剤としては、ホルマリンのほかにホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウム、N-メチロールアゾール類があげられるが、作業環境の観点からホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウムかN-メチロールアゾール類が好ましく、N-メチロールアゾール類としては、特にN-メチロールトリアゾールが好ましい。また、カラーネガフィルムの処理において記載した発色現像液、漂白液、定着液、水洗水などに関する内容は、カラー反転フィルムの処理にも好ましく適用できる。

【 0 1 5 6 】

上記の内容を含む好ましいカラー反転フィルムの処理剤として、イーストマンコダック社のE-6処理剤及び富士写真フィルム（株）のCR-56処理剤をあげることができる。

【 0 1 5 7 】

本発明のカラー写真感光材料は、アドバンスト・フォト・システム（以下、APシステムという）用ネガフィルムとしても好適であり、富士写真フィルム（株）（以下、富士フィルムという）製NEXIA A、NEXIA F、NEXIA H（順にISO 200/100/400）のようにフィルムをAPシステムフォーマットに加工し、専用カートリッジに収納したものを挙げるができる。これらのAPシステム用カートリッジフィルムは、富士フィルム製エピオンシリーズ（エピオン300Z等）等のAPシステム用カメラに装填して用いられる。また、本発明のカラー写真感光材料は、富士フィルム製フジカラー写ルンですーパースリムのようなレンズ付きフィルムにも好適である。

【 0 1 5 8 】

これらにより撮影されたフィルムは、ミニラボシステムでは次のような工程を経てプリントされる。

【 0 1 5 9 】

- (1)受付（露光済みカートリッジフィルムをお客様からお預かり）
- (2)デタッチ工程（カートリッジから、フィルムを現像工程用の中間カートリッジに移す）

(3)フィルム現像

(4)リアタッチ工程(現像済みのネガフィルムを、もとのカートリッジに戻す)

(5)プリント (C/H/P 3 タイプのプリントとインデックスプリントをカラーペーパー〔好ましくは富士フィルム製SUPER FA8 〕に連続自動プリント)

(6)照合・出荷(カートリッジとインデックスプリントをIDナンバーで照合し、プリントとともに出荷)。

【 0 1 6 0 】

これらのシステムとしては、富士フィルムミニラボチャンピオンスーパーFA-298/FA-278/FA-258/FA-238 及び富士フィルムデジタルラボシステム フロンティアが好ましい。ミニラボチャンピオンのフィルムプロセサーとしてはFP922AL/FP562B/FP562B,AL/FP362B/FP362B,AL が挙げられ、推奨処理薬品はフジカラージャストイットCN-16L及びCN-16Qである。プリンタープロセサーとしては、PP3008AR/PP3008A/PP1828AR/PP1828A/PP1258AR/PP1258A/PP728AR/PP728A が挙げられ、推奨処理薬品はフジカラージャストイットCP-47L及びCP-40FAII である。フロンティアシステムでは、スキャナー&イメージプロセサーSP-1000及びレーザープリンター&ペーパープロセサー LP-1000P もしくはレーザープリンター LP-1000W が用いられる。デタッチ工程で用いるデタッチャー、リアタッチ工程で用いるリアタッチャーは、それぞれ富士フィルムのDT200/DT100 及びAT200/AT100 が好ましい。

【 0 1 6 1 】

APシステムは、富士フィルムのデジタルイメージワークステーションAladdin 1000を中心とするフォトジョイシステムにより楽しむこともできる。例えば、Aladdin 1000に現像済みAPシステムカートリッジフィルムを直接装填したり、ネガフィルム、ポジフィルム、プリントの画像情報を、35mmフィルムスキャナーFE-550やフラットヘッドスキャナーPE-550を用いて入力し、得られたデジタル画像データを容易に加工・編集することができる。そのデータは、光定着型感熱カラープリント方式によるデジタルカラープリンターNC-550ALやレーザー露光熱現像転写方式のピクトログラフィー3000によって、又はフィルムレコーダーを通して既存のラボ機器によりプリントとして出力することができる。また、Aladdin 1000

は、デジタル情報を直接フロッピーディスクやZip ディスクに、もしくはCDライターを介してCD-Rに出力することもできる。

【0162】

一方、家庭では、現像済みAPシステムカートリッジフィルムを富士フィルム製フォトプレイヤーAP-1に装填するだけでTVで写真を楽しむことができるし、富士フィルム製フォトスキャナーAS-1に装填すれば、パソコンに画像情報を高速で連続的に取り込むこともできる。また、フィルム、プリント又は立体物をパソコンに入力するには、富士フィルム製フォトビジョンFV-10/FV-5が利用できる。更に、フロッピーディスク、Zip ディスク、CD-Rもしくはハードディスクに記録された画像情報は、富士フィルムのアプリケーションソフトフォトファクトリーを用いてパソコン上で様々に加工して楽しむことができる。パソコンから高画質なプリントを出力するには、光定着型感熱カラープリント方式の富士フィルム製デジタルカラープリンターNC-2/NC-2Dが好適である。

【0163】

現像済みのAPシステムカートリッジフィルムを収納するには、フジカラーポケットアルバムAP-5ポップL、AP-1ポップL、AP-1 ポップKG又はカートリッジファイル16が好ましい。

【0164】

【実施例】

以下に実施例をもって本発明を具体的に説明する。但し、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0165】

（実施例－1）

本発明における完全エピタキシャル平板粒子の調製法について説明する。

【0166】

（種乳剤 a の調製）

KBrO₃ 0.017 g、平均分子量100000のゼラチン0.4 gを含む水溶液1164 mLを45℃に保ち攪拌した。AgNO₃（1.6 g）水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で30秒間に渡り添加した。AgNO₃溶液の濃度

は 0.8 mol/l の溶液を用いた。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して 15 mV に保った。KBr 水溶液を加え、銀電位を -60 mV とした後、 75°C に昇温した。平均分子量 100000 の酸化処理ゼラチン 21 g を添加した。AgNO₃ (206.3 g) 水溶液と KBr 水溶液をダブルジェット法で流量加速しながら 61 分間に渡って添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して -50 mV に保った。脱塩した後、平均分子量 100000 の酸化処理ゼラチンを加え、 40°C で pH 5.8 、pAg 8.8 に調整し、種乳剤を調製した。この種乳剤は乳剤 1 kg 当たり、Ag を 1 モル、ゼラチンを 80 g 含有し、平均円相当直径 $1.60 \mu\text{m}$ 、円相当直径の変動係数 38% 、平均厚み $0.043 \mu\text{m}$ 、平均アスペクト比 37 の平板粒子であった。

【0167】

(ホスト平板粒子乳剤 b の調製)

上記種乳剤 a を 134 g 、KBr 1.9 g 、平均分子量 100000 の酸化処理ゼラチン 22 g を含む水溶液 1200 mL を 75°C に保ち攪拌した。AgNO₃ (137.5 g) 水溶液と KBr 水溶液を 25 分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して -50 mV に保った。その後、AgNO₃ (30.0 g) 水溶液と KI を含む KBr 水溶液をダブルジェット法で 30 分間に渡って流量加速して添加した。KI の濃度は沃化銀含有率が 15 モル%になるように調整した。途中で 6 塩化イリジウムカリウムとベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して -40 mV に保った。その後 AgNO₃ 水溶液 (36.4 g) と KI を含む KBr 水溶液を 25 分間に渡って流量加速して添加した。KI の濃度は沃化銀含有率が 15 モル%になるように調整した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して -30 mV に保った。通常の水洗を行い、分子量 100000 のゼラチンを添加し、 40°C で pH 5.8 、pBr 4.0 に調整した。この乳剤を乳剤 b とした。乳剤 b は平均円相当径 $4.2 \mu\text{m}$ 、円相当径の変動係数 38% 、平均厚み $0.063 \mu\text{m}$ 、平均アスペクト比 67 の平板粒子であった。また、全投影面積の 90% 以上が円相当径 $3.0 \mu\text{m}$ 以上、厚み $0.07 \mu\text{m}$ 以下であった。また、全投影面積の 45% が最小の長さを有する辺の長さに対する最大の長さを有する辺の長さの比が 2

以上である非六角形平板粒子で占められていた。低温での投下電子顕微鏡観察の結果、全投影面積の35%の粒子に一本以上の転位線が観測された。また側面の(111)面比率は90%であった。

【0168】

(種乳剤cの調製)

KBr 0.017 g、平均分子量20000の酸化処理ゼラチン0.4 gを含む水溶液1164 mLを30℃に保ち攪拌した。AgNO₃ (1.6 g) 水溶液とKBr水溶液と平均分子量20000の酸化処理ゼラチン(2.1 g)水溶液をトリプルジェット法で30秒間に渡り添加した。AgNO₃溶液の濃度は0.2 mol/リットルの溶液を用いた。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して15 mVに保った。KBr水溶液を加え、銀電位を-60 mVとした後、75℃に昇温した。平均分子量100000のコハク化ゼラチン21 gを添加した。AgNO₃ (206.3 g) 水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で流量加速しながら61分間に渡って添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-40 mVに保った。脱塩した後、平均分子量100000のコハク化ゼラチンを加え、40℃でpH 5.8、pAg 8.8に調整し、種乳剤を調製した。この種乳剤は乳剤1 kg当たり、Agを1モル、ゼラチンを80 g含有し、平均円相当直径1.60 μm、円相当直径の変動係数22%、平均厚み0.043 μm、平均アスペクト比37の平板粒子であった。

【0169】

(ホスト平板粒子乳剤dの調製)

上記種乳剤cを134 g、KBr 1.9 g、平均分子量100000のコハク化ゼラチン22 gを含む水溶液1200 mLを75℃に保ち攪拌した。AgNO₃ (137.5 g) 水溶液とKBr水溶液と分子量20000の酸化処理ゼラチン水溶液を特開平10-43570号に記載の磁気カップリング誘導型攪拌機を有する別のチャンバー内で添加前直前混合して25分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して-40 mVに保った。その後、AgNO₃ (30.0 g) 水溶液とKBr水溶液と予め調製したAgI超微粒子乳剤をトリプルジェット法で30分間に渡って一定流量で添加した。AgI超微粒子乳剤の

添加量は沃化銀含有率が15モル%になるように調整した。またAgI超微粒子乳剤は円相当径 $0.03\mu\text{m}$ 、円相当径の変動係数17%で分散ゼラチンとしてトリメリット化ゼラチンを使用したものを用いた。途中で6塩化イリジウムカリウムとベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して -20mV に保った。その後 AgNO_3 水溶液(36.4g)とKIを含むKBr水溶液30分間に渡って一定流量で添加した。KIの濃度は沃化銀含有率が15モル%になるように調整した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して $+15\text{mV}$ に保った。通常の水洗を行い、分子量100000のゼラチンを添加し、 40°C でpH5.8、pBr4.0に調整した。この乳剤を乳剤dとした。乳剤dは平均円相当径 $4.2\mu\text{m}$ 、円相当径の変動係数19%、平均厚み $0.062\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比68の平板粒子であった。また、全投影面積の90%以上が円相当径 $3.0\mu\text{m}$ 以上、厚み $0.07\mu\text{m}$ 以下であった。また、全投影面積の90%以上が最小の長さを有する辺の長さに対する最大の長さを有する辺の長さの比が1.4以下である六角形平板粒子で占められていた。低温での投下電子顕微鏡観察の結果、全投影面積の30%の粒子に一本以上の転位線が観測された。また側面の(111)面比率は85%であった。

【0170】

(ホスト平板粒子乳剤eの調製)

上記種乳剤cを134g、KBr1.9g、平均分子量100000のコハク化ゼラチン22gを含む水溶液1200mLを 75°C に保ち攪拌した。 AgNO_3 (137.5g)水溶液とKBr水溶液と分子量20000の酸化処理ゼラチン水溶液を特開平10-43570号に記載の磁気カップリング誘導型攪拌機を有する別のチャンバー内で添加前直前混合して25分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して -40mV に保った。その後、 AgNO_3 (30.0g)水溶液とKBr水溶液と予め調製したAgI超微粒子乳剤をトリプルジェット法で30分間に渡って一定流量で添加した。AgI超微粒子乳剤の添加量は沃化銀含有率が15モル%になるように調整した。またAgI超微粒子乳剤は円相当径 $0.03\mu\text{m}$ 、円相当径の変動係数17%で分散ゼラチンとしてトリメリット化ゼラチンを使用したものを用いた。途中で6塩化イリジウムカリ

ウムとベンゼンチオスルホン酸ナトリウムを添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して -20 mV に保った。その後 AgNO_3 水溶液 (36.4 g) と KBr 水溶液と前述した予め調整した AgI 超微粒子乳剤を40分間に渡って一定流量で添加した。 AgI 超微粒子乳剤の添加量は沃化銀含有率が15モル%になるように調整した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して $+80\text{ mV}$ に保った。通常の水洗を行い、分子量150000の高分子量ゼラチンを添加し、 40°C で $\text{pH} 5.8$ 、 $\text{pBr} 4.0$ に調整した。この乳剤を乳剤eとした。乳剤eは平均円相当径 $4.2\text{ }\mu\text{m}$ 、円相当径の変動係数19%、平均厚み $0.062\text{ }\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比68の平板粒子であった。また、全投影面積の90%以上が円相当径 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上、厚み $0.07\text{ }\mu\text{m}$ 以下であった。また、全投影面積の90%以上が最小の長さを有する辺の長さに対する最大の長さを有する辺の長さの比が1.4以下である六角形平板粒子で占められていた。低温での投下電子顕微鏡観察の結果、全投影面積の90%以上の粒子に転位線は全く観測されなかった。また側面の(111)面比率は68%であった。

【0171】

(エピタキシャル沈着と化学増感)

ホスト平板粒子乳剤b、d、eに以下に示した①から③のエピタキシャル沈着を行った。

【0172】

①ホスト平板粒子乳剤を 40°C で溶解し KI 水溶液をホスト平板粒子の銀量1モルに対して 3×10^{-3} モル添加した。増感色素I、II、IIIを6:3:1のモル比で飽和被覆量の70%の比率で添加した。但し増感色素は、特開平11-52507号に記載の方法で作成した固体微分散物として、使用した。すなわち硝酸ナトリウム0.8重量部および硫酸ナトリウム3.2重量部をイオン交換水43部に溶解し、増感色素13重量部を添加し、 60°C の条件下でディゾルバー翼を用い2000rpmで20分間分散することにより、増感色素の固体分散物を得た。ヘキサシアノルテニウム(II)酸カリウムを 3.1×10^{-6} モル(以降ホスト平板粒子の銀量1モルに対して)添加した後 KBr 水溶液を 1.5×10^{-2} モル添加した。その後、1モル/リットルの硝酸銀水溶液 3.0×10^{-2} モルと

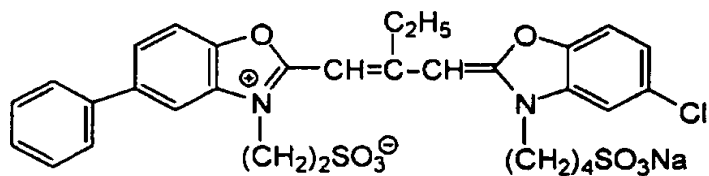
NaCl 水溶液 2.7×10^{-2} モルをダブルジェット法で 10 分間に渡って定流量で添加した。添加終了時の銀電位は飽和カロメル電極に対して +85 mV であった。かぶり防止剤 I を 5×10^{-5} モル添加した後、乳剤を 50℃ に昇温し、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウムおよび N, N-ジメチルセレン尿素を添加し最適に化学増感を施した。かぶり防止剤 I を 5×10^{-4} モル添加して化学増感を終了した。

【0173】

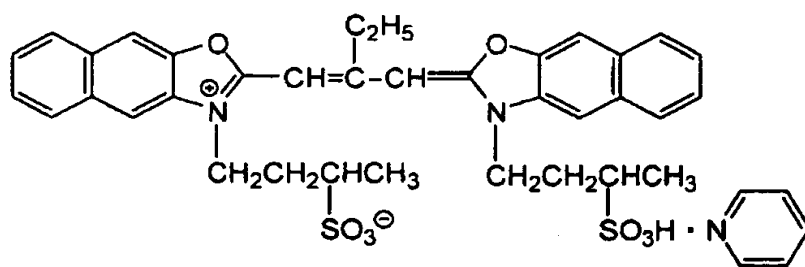
増感色素 I、II、III、かぶり防止剤 I

【化1】

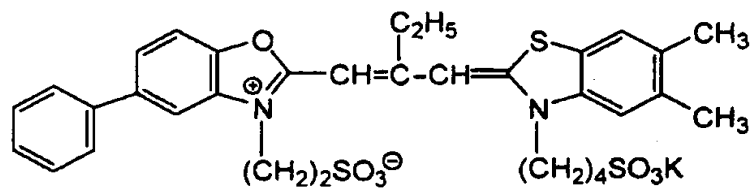
増感色素I



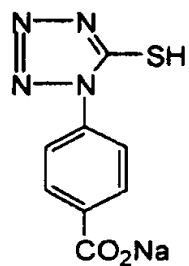
増感色素II



増感色素III



かぶり防止剤I



【0174】

②ホスト平板粒子乳剤を40℃で溶解し前述したAgI微粒子乳剤をホスト平

板粒子の銀量 1 モルに対して 3×10^{-3} モル添加した。増感色素 I、II、III を 6 : 3 : 1 のモル比で飽和被覆量の 70 % の比率で添加した。但し増感色素は、特開平 1 1 - 5 2 5 0 7 号に記載の方法で作成した固体微分散物として、使用した。すなわち硝酸ナトリウム 0.8 重量部および硫酸ナトリウム 3.2 重量部をイオン交換水 43 部に溶解し、増感色素 13 重量部を添加し、60℃の条件下でディゾルバー翼を用い 2000 r p m で 20 分間分散することにより、増感色素の固体分散物を得た。ヘキサシアノルテニウム (II) 酸カリウムを 3.1×10^{-6} モル (以降ホスト平板粒子の銀量 1 モルに対して) 添加した後 K B r 水溶液を 1.5×10^{-2} モル添加した。N a C l 水溶液を 2.7×10^{-2} モル添加した後、0.1 モル／リットルの硝酸銀水溶液 3.0×10^{-2} モルを 1 分間に渡って定流量で添加した。添加終了時の銀電位は飽和カロメル電極に対して + 85 m V であった。かぶり防止剤 I を 5×10^{-5} モル添加した後、乳剤を 50℃に昇温し、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウムおよび N, N - ジメチルセレノ尿素を添加し最適に化学増感を施した。かぶり防止剤 I を 5×10^{-4} モル添加して化学増感を終了した。

【 0 1 7 5 】

③ホスト平板粒子乳剤を 40℃で溶解し前述した A g I 微粒子乳剤をホスト平板粒子の銀量 1 モルに対して 3×10^{-3} モル添加した。増感色素 I、II、III を 6 : 3 : 1 のモル比で飽和被覆量の 70 % の比率で添加した。但し増感色素は、特開平 1 1 - 5 2 5 0 7 号に記載の方法で作成した固体微分散物として、使用した。すなわち硝酸ナトリウム 0.8 重量部および硫酸ナトリウム 3.2 重量部をイオン交換水 43 部に溶解し、増感色素 13 重量部を添加し、60℃の条件下でディゾルバー翼を用い 2000 r p m で 20 分間分散することにより、増感色素の固体分散物を得た。ヘキサシアノルテニウム (II) 酸カリウムを 3.1×10^{-6} モル (以降ホスト平板粒子の銀量 1 モルに対して) 添加した後 K B r 水溶液を 1.5×10^{-2} モル添加した。その後、0.1 モル／リットルの硝酸銀水溶液 3.0×10^{-2} モルと N a C l 水溶液 2.7×10^{-2} モルをダブルジェット法で 2 分間に渡って定流量で添加した。添加終了時の銀電位は飽和カロメル電極に対して + 85 m V であった。かぶり防止剤 I を 5×10^{-5} モル添加した後、K B r 水

溶液を添加して銀電位を飽和カロメル電極に対して + 2 0 m V に調整した。乳剤を 5 0 ° C に昇温し、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウムおよび N , N - ジメチルセレノ尿素を添加し最適に化学増感を施した。かぶり防止剤 I を 5×10^{-4} モル添加して化学増感を終了した。

【 0 1 7 6 】

ホスト平板粒子乳剤に上記エピタキシャル沈着を組み合わせで調製した乳剤について E P M A 法を用いて粒子間の沃化銀含有率と塩化銀含有率の分布を測定した。またレプリカでの電子顕微鏡観察からエピタキシャル沈着の様子を観察した。結果をまとめて表 1 に示す。表 1 に記載の乳剤の平均沃化銀含有率は 4 . 5 モル % 、平均塩化銀含有率は 1 . 2 モル % であった。

【 0 1 7 7 】

【表 1】

表 1

ホスト 平板粒 子乳剤	エピタ キシャ 沈着法	円相当 径の変動 係数 (%)	六角形 平板比率 (%)	転位線 を有する 比率 (%)	側面 (111) 面比率 (%)	0.8~1.2CL の比率 (%)	0.8~1.2I の比率 (%)	完全エ ピタキ シャ乳 剤 比率 (%)	備考
b	①	38	55	35	90	50	55	40	比較例
b	②	38	55	35	90	65	60	50	比較例
b	③	38	55	35	90	70	60	55	比較例
d	①	19	95	30	85	65	70	70	本発明
d	②	19	95	30	85	80	80	75	本発明
d	③	19	95	30	85	90	80	85	本発明
e	①	19	95	5	68	80	90	85	本発明
e	②	19	95	5	68	90	95	90	本発明
e	③	19	95	5	68	95	95	95	本発明

【0178】

表1の結果から明らかなように、ホスト平板粒子乳剤の調製法とエピタキシャ

ル沈着法に応じて完全エピタキシャル平板粒子の比率が変化する。またそれらは、円相当径の変動係数、六角形平板比率、転位線を有する粒子比率、側面（1 1 1）面比率、粒子間塩化銀含有率の分布、粒子間沃化銀含有率の分布に対して大きく影響をうけることがわかる。

【0 1 7 9】

下塗り層を設けてある三酢酸セルロースフィルム支持体の下記表 2 に示すような塗布条件で上記の化学増感を施した乳剤を保護層を設けて塗布し、表 3 に記載の試料 No. 1 ～ 9 を作成した。

【0 1 8 0】

【表 2】

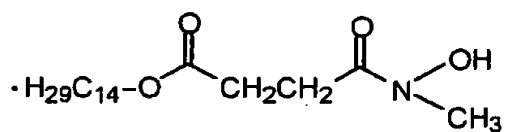
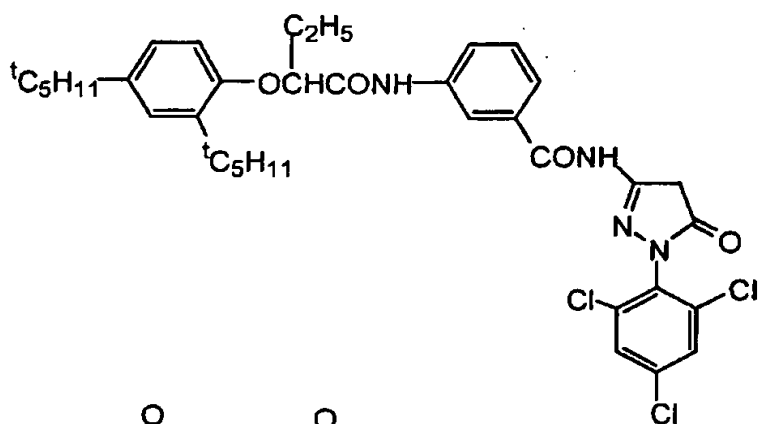
表 - 2 乳剤塗布条件

(1) 乳剤層

・ 乳剤…各種の乳剤

(銀 2.1×10^{-2} モル/ m^2)

・ カプラー (1.5×10^{-3} モル/ m^2)



(1.1×10^{-4} モル/ m^2)

・ トリクレシルフォスフェート ($1.10g/m^2$)

・ ゼラチン ($2.30g/m^2$)

(2) 保護層

・ 2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-

トリアジンナトリウム塩 ($0.08g/m^2$)

・ ゼラチン ($1.80g/m^2$)

【0181】

これらの試料を40℃、相対湿度70%の条件下に14時間放置した。その後

、富士フィルム（株）製ゼラチンフィルターSC-50と連続ウェッジを通して
1/100秒間露光した。

【0182】

富士写真フィルム（株）製ネガプロセサーFP-350を用い、以下に記載の
方法で（液の累積補充量がその母液タンク容量の3倍になるまで）処理した。

【0183】

（処理方法）

工 程	処理時間	処理温度	補充量*
発色現像	3分15秒	38℃	45mL
漂 白	1分00秒	38℃	20mL
漂白液オーバーフローは漂白定着 タンクに全量流入			
漂白定着	3分15秒	38℃	30mL
水洗（1）	40秒	35℃	（2）から（1）への向流配管方式
水洗（2）	1分00秒	35℃	30mL
安 定	40秒	38℃	20mL
乾 燥	1分15秒	55℃	

* 補充量は35mm幅1.1m長さ当たり（24Ex. 1本相当）。

【0184】

次に、処理液の組成を記す。

（発色現像液）	タンク液（g）	補充液（g）
ジエチレントリアミン五酢酸	1.0	1.1
1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸	2.0	2.0
亜硫酸ナトリウム	4.0	4.4
炭酸カリウム	30.0	37.0
臭化カリウム	1.4	0.7
ヨウ化カリウム	1.5mg	—
ヒドロキシアミン硫酸塩	2.4	2.8

4 - [N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル) アミノ]

- 2-メチルアニリン硫酸塩	4. 5	5. 5
水を加えて	1. 0 L	1. 0 L
p H (水酸化カリウムと硫酸にて調整)	10. 05	10. 10。

【0185】

(漂白液) タンク液、補充液共通 (単位 g)

エチレンジアミン四酢酸第二鉄アンモニウム二水塩	120. 0
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	10. 0
臭化アンモニウム	100. 0
硝酸アンモニウム	10. 0
漂白促進剤	0. 005 モル
$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{HCl}$	
アンモニア水 (27%)	15. 0 mL
水を加えて	1. 0 L
p H (アンモニア水と硝酸にて調整)	6. 3。

【0186】

(漂白定着液)	タンク液 (g)	補充液 (g)
エチレンジアミン四酢酸第二鉄アンモニウム二水塩	50. 0	—
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	5. 0	2. 0
亜硫酸ナトリウム	12. 0	20. 0
チオ硫酸アンモニウム水溶液 (700 g/L)	240.0 mL	400.0 mL
アンモニア水 (27%)	6.0 mL	—
水を加えて	1.0 L	1.0 L
p H (アンモニア水と酢酸にて調整)	7. 2	7. 3。

【0187】

(水洗液) タンク液、補充液共通

水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂 (ロームアンドハース社製アンバーライ

ト I R - 1 2 0 B) と、O H 型アニオン交換樹脂 (同アンバーライト I R - 4 0 0) を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を 3 m g / L 以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム 2 0 m g / L と硫酸ナトリウム 0 . 1 5 g / L を添加した。この液の p H は 6 . 5 ~ 7 . 5 の範囲にあった。

【 0 1 8 8 】

(安定液) タンク液、補充液共通 (単位 g)

p - トルエンスルフィン酸ナトリウム	0 . 0 3
ポリオキシエチレン - p - モノノニルフェニルエーテル (平均重合度 1 0)	0 . 2
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0 . 0 5
1 , 2 , 4 - トリアゾール	1 . 3
1 , 4 - ビス (1 , 2 , 4 - トリアゾール - 1 - イルメチル) ピペラジン	0 . 7 5
水を加えて	1 . 0 L
p H	8 . 5。

【 0 1 8 9 】

処理済みの試料を緑色フィルターで濃度測定した。また露光前に 5 0 ℃、相対湿度 6 0 % の条件に 1 4 日保存した試料についても同様の評価を行い保存性について評価した。

【 0 1 9 0 】

以上により得られた、かぶりプラス 0 . 2 の濃度での感度値、かぶり値を表 3 に示す。感度は、試料 N o . 1 の感度値を 1 0 0 とした相対値で表す。

【 0 1 9 1 】

【表 3】

表 3

試料 No.	ホト平板 粒子乳剤	エピタキシャル 沈着法	フレッシュ性能		保存後の性能		備考
			かぶり	感度	かぶり	感度	
1	b	①	0.18	100	0.45	42	比較例
2	b	②	0.15	120	0.43	56	比較例
3	b	③	0.10	67	0.16	26	比較例
4	d	①	0.16	146	0.33	100	本発明
5	d	②	0.13	158	0.29	121	本発明
6	d	③	0.11	170	0.18	151	本発明
7	e	①	0.12	180	0.26	140	本発明
8	e	②	0.11	188	0.24	163	本発明
9	e	③	0.11	194	0.16	183	本発明

【0192】

表3から明らかなように従来の六角形平板比率が低く完全エピタキシャル平板粒子の比率が低い乳剤は保存後のかぶりと感度の変動が極めて大きい。それに対して本発明の完全エピタキシャル平板粒子はかぶりが低く高感度である。また保存後のかぶり変化、感度変化が極めて小さい。六角形平板比率が高く、完全エピタキシャル平板粒子の比率が高いほど本発明の効果は大きい。

【0193】

(実施例-2)

実施例-1の乳剤の塗布時にKBrを乳剤の銀1モルに対して 2.5×10^{-3} モル添加することにより、沃臭化銀乳剤系での多層塗布時の他層から臭素イオンの拡散の影響を評価した。KBr添加前後でのかぶりと感度の変化について表-4にまとめた。感度の変化は、KBr添加前および添加後の各感度、即ちかぶりプラス0.2の濃度における値を比較したものである。

【0194】

【表 4】

表 4

平板 粒子乳剤	エピタキシャル 沈着法	かぶりの変化	感度の変化	備考
b	①	0.06	33	比較例
b	②	0.03	30	比較例
b	③	0.02	26	比較例
d	①	0.04	14	本発明
d	②	0.02	10	本発明
d	③	0.01	4	本発明
e	①	0.02	8	本発明
e	②	0.02	8	本発明
e	③	0	0	本発明

【0195】

表4から明らかなように本発明の完全エピタキシャル平板粒子はKBr添加によるかぶりならびに感度の変化が小さい。とりわけpBrを3.5以下にした乳剤のかぶりと感度の変化が小さいことがわかる。

【0196】

(実施例-3)

多層カラー写真感光材料における本発明の乳剤の効果を示す。

以下の製法によりハロゲン化銀乳剤Em-AからEm-Oを調製した。

【0197】

(Em-Aの製法)

フタル化率97%のフタル化した分子量15000の低分子量ゼラチン31.7g、KBr31.7gを含む水溶液42.2Lを35℃に保ち激しく攪拌した。AgNO₃316.7gを含む水溶液1583mLとKBr221.5g、分子量15000の低分子量ゼラチン52.7gを含む水溶液1583mLをダブルジェット法で1分間に渡り添加した。添加終了後、直ちにKBr52.8gを加えて、AgNO₃398.2gを含む水溶液2485mLとKBr291.1

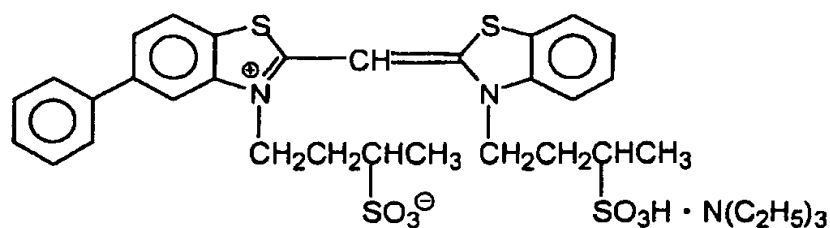
gを含む水溶液 2 5 8 1 mL をダブルジェット法で2分間に渡り添加した。添加終了後、直ちに K B r 4 4 . 8 g を添加した。その後、4 0 °C に昇温し、熟成した。熟成終了後、フタル化率 9 7 % のフタル化した分子量 1 0 0 0 0 0 のゼラチン 9 2 3 g と K B r 7 9 . 2 g を添加し、A g N O ₃ 5 1 0 3 g を含む水溶液 1 5 9 4 7 mL と K B r 水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の 1 . 4 倍になるように流量加速して 1 0 分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して - 6 0 m V に保った。水洗した後、ゼラチンを加え p H 5 . 7 、 p A g 8 . 8 、乳剤 1 k g 当たりの銀換算の重量 1 3 1 . 8 g 、ゼラチン重量 6 4 . 1 g に調整し、種乳剤とした。フタル化率 9 7 % のフタル化ゼラチン 4 6 g 、K B r 1 . 7 g を含む水溶液 1 2 1 1 mL を 7 5 °C に保ち激しく攪拌した。前述した種乳剤を 9 . 9 g 加えた後、変成シリコンオイル（日本ユニカー株式会社製品、L 7 6 0 2 ）を 0 . 3 g 添加した。H₂SO₄ を添加して p H を 5 . 5 に調整した後、A g N O ₃ 7 . 0 g を含む水溶液 6 7 . 6 mL と K B r 水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の 5 . 1 倍になるように流量加速して 6 分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して - 2 0 m V に保った。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム 2 m g と二酸化チオ尿素 2 m g を添加した後、A g N O ₃ 1 0 5 . 6 g を含む水溶液 3 2 8 mL と K B r 水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の 3 . 7 倍になるように流量加速して 5 6 分間に渡り添加した。この時、0 . 0 3 7 μ m の粒子サイズの A g I 微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が 2 7 m o l % になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して - 5 0 m V に保った。A g N O ₃ 4 5 . 6 g を含む水溶液 1 2 1 . 3 mL と K B r 水溶液をダブルジェット法で 2 2 分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して + 2 0 m V に保った。8 2 °C に昇温し、K B r を添加して銀電位を - 8 0 m V に調整した後、前述した A g I 微粒子乳剤を K I 重量換算で 6 . 3 3 g 添加した。添加終了後、直ちに、A g N O ₃ 6 6 . 4 g を含む水溶液 2 0 6 . 2 mL を 1 6 分間に渡り添加した。添加初期の 5 分間は K B r 水溶液で銀電位を - 8 0 m V に保った。水洗した後、ゼラチンを添加し 4 0 °C で p H 5 . 8 、 p A g 8 . 7 に調整した。化合物 1 1 および 1 2 を添加した後、6 0 °C に昇温した。増感色素 1 1 および 1 2 を添加した

2

;

【化5】

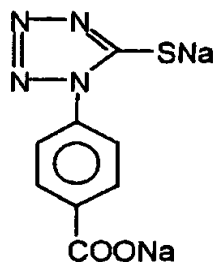
増感色素12



【0202】

【化6】

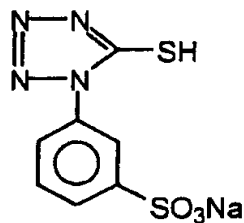
化合物13



【0203】

【化7】

化合物14



【0204】

(Em-Bの製法)

低分子量ゼラチン0.96g、KBr0.9gを含む水溶液1192mLを40℃に保ち、激しく攪拌した。AgNO₃1.49gを含む水溶液37.5mLとKBrを1.05g含む水溶液37.5mLをダブルジェット法で30秒間に渡り添加した。KBrを1.2g添加した後、75℃に昇温し熟成した。熟成終了後、アミノ基をトリメリット酸で化学修飾した分子量100000のトリメリ

ット化ゼラチン、35 g を添加し、pH を 7 に調整した。二酸化チオ尿素 6 mg を添加した。AgNO₃ 29 g を含む水溶液 116 mL と KBr 水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の 3 倍になるように流量加速して添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して -20 mV に保った。AgNO₃ 110.2 g を含む水溶液 440.6 mL と KBr 水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の 5.1 倍になるように流量加速して 30 分間に渡り添加した。この時、Em-A の調製で使用した AgI 微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が 15.8 mol % になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して 0 mV に保った。AgNO₃ 24.1 g を含む水溶液 96.5 mL と KBr 水溶液をダブルジェット法で 3 分間に渡り添加した。この時、銀電位を 0 mV に保った。エチルチオスルホン酸ナトリウム 26 mg を添加した後、55 °C に降温し、KBr 水溶液を添加し銀電位を -90 mV に調整した。前述した AgI 微粒子乳剤を KI 重量換算で 8.5 g 添加した。添加終了後、直ちに AgNO₃ 57 g を含む水溶液 228 mL を 5 分間に渡り添加した。この時、添加終了時の電位が +20 mV になるように KBr 水溶液で調整した。Em-A とほぼ同様に水洗し、化学増感した。

【0205】

(Em-C の製法)

1 g 当たり 35 μmol のメチオニンを含有する分子量 100000 のフタル化率 97% のフタル化ゼラチン 1.02 g、KBr 0.9 g を含む水溶液 1192 mL を 35 °C に保ち、激しく攪拌した。AgNO₃ 4.47 g を含む水溶液、42 mL と KBr 3.16 g 含む水溶液、42 mL をダブルジェット法で 9 秒間に渡り添加した。KBr を 2.6 g 添加した後、63 °C に昇温し、熟成した。熟成終了後、Em-B の調製で使用した分子量 100000 のトリメリット化ゼラチン 41.2 g と NaCl 18.5 g を添加した。pH を 7.2 に調整した後、ジメチルアミンボラン 8 mg を添加した。AgNO₃ 26 g を含む水溶液 203 mL と KBr 水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の 3.8 倍になるように添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して -30 mV に保った。AgNO₃ 110.2 g を含む水溶液 440.6 mL と KBr 水溶液を

ダブルジェット法で最終流量が初期流量の5.1倍になるように流量加速して24分間に渡り添加した。この時、Em-Aの調製で使用したAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が2.3mol%になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して-20mVに保った。1Nのチオシアン酸カリウム水溶液10.7mLを添加した後、AgNO₃ 24.1gを含む水溶液153.5mLとKBr水溶液をダブルジェット法で2分30秒間に渡り添加した。この時、銀電位を10mVに保った。KBr水溶液を添加して銀電位を-70mVに調整した。前述したAgI微粒子乳剤をKI重量換算で6.4g添加した。添加終了後、直ちにAgNO₃ 57gを含む水溶液404mLを45分間に渡り添加した。この時、添加終了時の電位が-30mVになるようにKBr水溶液で調整した。Em-Aとほぼ同様に水洗し、化学増感した。

【0206】

(Em-Dの製法)

Em-Cの調製において核形成時のAgNO₃添加量を2.3倍に変更した。そして、最終のAgNO₃ 57gを含む水溶液404mLの添加終了時の電位が+90mVになるようにKBr水溶液で調整するように変更した。それ以外はEm-Cとほぼ同様にして調製した。

【0207】

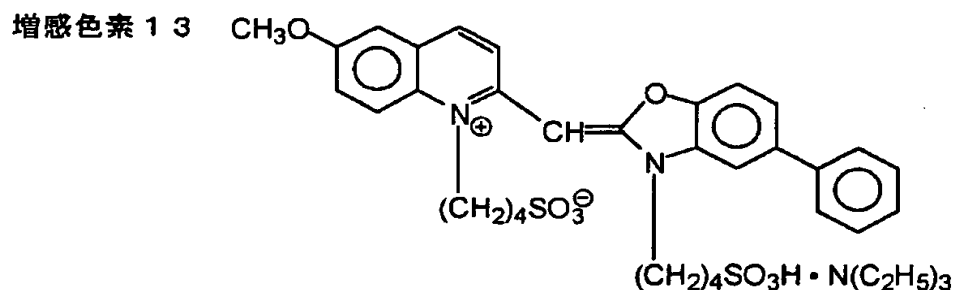
(Em-Eの製法)

分子量15000の低分子量ゼラチン0.75g、KBr 0.9g、Em-Aの調製で使用した変成シリコンオイル0.2gを含む水溶液1200mLを39℃に保ち、pHを1.8に調整し激しく攪拌した。AgNO₃ 0.45gを含む水溶液と1.5mol%のKIを含むKBr水溶液をダブルジェット法で16秒間に渡り添加した。この時、KBrの過剰濃度を一定に保った。54℃に昇温し熟成した。熟成終了後、1g当たり35μmolのメチオニンを含む分子量100000のフタル化率97%のフタル化ゼラチン20gを添加した。pHを5.9に調整した後、KBr 2.9gを添加した。AgNO₃ 28.8gを含む水溶液288mLとKBr水溶液をダブルジェット法で53分間に渡り添加した。この時、Em-Aの調製で使用したAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が4

． 1 m o l % になるように同時に添加し、かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して -60 mV に保った。K B r 2.5 g を添加した後、A g N O ₃ 87.7 g を含む水溶液と K B r 水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の 1.2 倍になるように流量加速して 63 分間に渡り添加した。この時、上述の A g I 微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が 10.5 m o l % になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を -70 mV に保った。二酸化チオ尿素 1 m g を添加した後、A g N O ₃ 41.8 g を含む水溶液 132 m L と K B r 水溶液をダブルジェット法で 25 分間に渡り添加した。添加終了時の電位を $+20 \text{ mV}$ になるように K B r 水溶液の添加を調整した。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム 2 m g を添加した後、p H を 7.3 に調整した。K B r を添加して銀電位を -70 mV に調整した後、上述の A g I 微粒子乳剤を K I 重量換算で 5.73 g 添加した。添加終了後、直ちに A g N O ₃ 66.4 g を含む水溶液 609 m L を 10 分間に渡り添加した。添加初期の 6 分間は K B r 水溶液で銀電位を -70 mV に保った。水洗した後、ゼラチンを添加し 40°C で p H 6.5、p A g 8.2 に調整した。化合物 1 および 2 を添加した後、 56°C に昇温した。上述した A g I 微粒子乳剤を銀 1 m o l に対して 0.0004 m o l 添加した後、増感色素 13 および 14 を添加した。チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N, N-ジメチルセレノウレアを添加し最適に化学増感した。化学増感終了時に化合物 13 および 14 を添加した。

【0208】

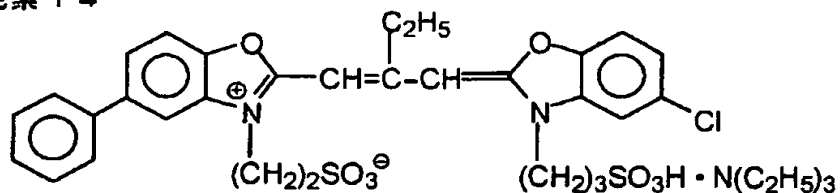
【化 8】



【0209】

【化9】

増感色素 14



【0210】

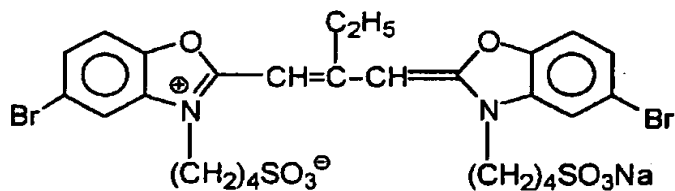
(Em-Fの製法)

Em-Eの調製において核形成時のAgNO₃添加量を4.12倍に変更した以外はEm-Eとほぼ同様にして調製した。但しEm-Eの増感色素を増感色素12、15、16および17に変更した。

【0211】

【化10】

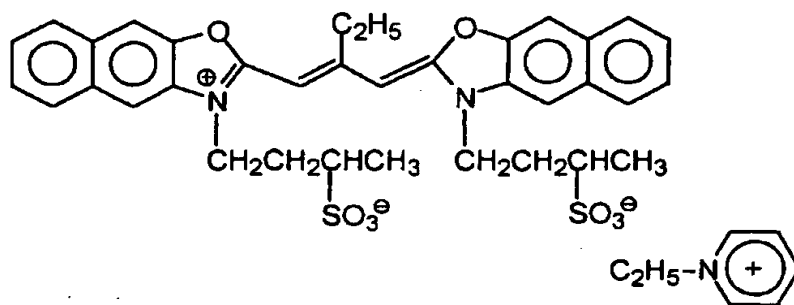
増感色素 15



【0212】

【化11】

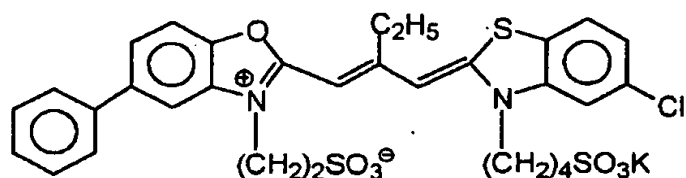
増感色素 16



【0213】

【化 12】

増感色素 17



【0214】

(Em-Gの製法)

分子量15000の低分子量ゼラチン0.70g、KBr 0.9g、KI 0.175g、Em-Aの調製で使用した変成シリコンオイル0.2gを含む水溶液1200mLを33℃に保ち、pHを1.8に調製し激しく攪拌した。AgNO₃ 1.8gを含む水溶液と3.2mol%のKIを含むKBr水溶液をダブルジェット法で9秒間に渡り添加した。この時、KBrの過剰濃度を一定に保った。62℃に昇温し熟成した。熟成終了後、1g当たり35μmolのメチオニンを含有する分子量100000のアミノ基をトリメリット酸で化学修飾したトリメリット化ゼラチン27.8gを添加した。pHを6.3に調製した後、KBr 2.9gを添加した。AgNO₃ 27.58gを含む水溶液270mLとKBr水溶液をダブルジェット法で37分間に渡り添加した。この時、分子量15000の低分子量ゼラチン水溶液とAgNO₃水溶液とKI水溶液を特開平10-43570号に記載の磁気カップリング誘導型攪拌機を有する別のチャンバー内で添加前直前混合して調製した粒子サイズ0.008μmのAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が4.1mol%になるように同時に添加し、かつ銀電位を飽和カロメル電極に対して-60mVに保った。KBr 2.6gを添加した後、AgNO₃ 87.7gを含む水溶液とKBr水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の3.1倍になるように流量加速して49分間に渡り添加した。この時、上述の添加前直前混合して調製したAgI微粒子乳剤をヨウ化銀含有率が7.9mol%になるように同時に流量加速し、かつ銀電位を-70mVに保った。二酸化チオ尿素、1mgを添加した後、AgNO₃ 41.8gを含む水溶液132mLとKBr水溶液をダブルジェット法で20分間に渡り添加した。添加終了

時の電位を + 2 0 m V になるように K B r 水溶液の添加を調整した。7 8 ° C に昇温し、p H を 9 . 1 に調整した後、K B r を添加して電位を - 6 0 m V にした。E m - A の調製で使用した A g I 微粒子乳剤を K I 重量換算で 5 . 7 3 g 添加した。添加終了後、直ちに A g N O ₃ 6 6 . 4 g を含む水溶液 3 2 1 m L を 4 分間に渡り添加した。添加初期の 2 分間は K B r 水溶液で銀電位を - 6 0 m V に保った。E m - F とほぼ同様に水洗し、化学増感した。

【 0 2 1 5 】

(E m - H の製法)

イオン交換した分子量 1 0 0 0 0 0 のゼラチン 1 7 . 8 g 、 K B r 6 . 2 g 、 K I 0 . 4 6 g を含む水溶液を 4 5 ° C に保ち激しく攪拌した。A g N O ₃ 1 1 . 8 5 g を含む水溶液と K B r を 3 . 8 g 含む水溶液をダブルジェット法で 4 5 秒間に渡り添加した。6 3 ° C に昇温後、イオン交換した分子量 1 0 0 0 0 0 のゼラチン 2 4 . 1 g を添加し、熟成した。熟成終了後、A g N O ₃ 1 3 3 . 4 g を含む水溶液と K B r 水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の 2 . 6 倍になるように 2 0 分間に渡って添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して + 4 0 m V に保った。また添加開始 1 0 分後に K ₂ I r C l ₆ を 0 . 1 m g 添加した。N a C l を 7 g 添加した後、A g N O ₃ を 4 5 . 6 g 含む水溶液と K B r 水溶液をダブルジェット法で 1 2 分間に渡って添加した。この時、銀電位を + 9 0 m V に保った。また添加開始から 6 分間に渡って黄血塩を 2 9 m g 含む水溶液 1 0 0 m L を添加した。K B r を 1 4 . 4 g 添加した後、E m - A の調製で使した A g I 微粒子乳剤を K I 重量換算で 6 . 3 g 添加した。添加終了後、直ちに A g N O ₃ 4 2 . 7 g を含む水溶液と K B r 水溶液をダブルジェット法で 1 1 分間に渡り添加した。この時、銀電位を + 9 0 m V に保った。E m - F とほぼ同様に水洗し、化学増感した。

【 0 2 1 6 】

(E m - I の製法)

E m - H の調製において核形成時の温度を 3 5 ° C に変更した以外はほぼ同様にして調製した。

【 0 2 1 7 】

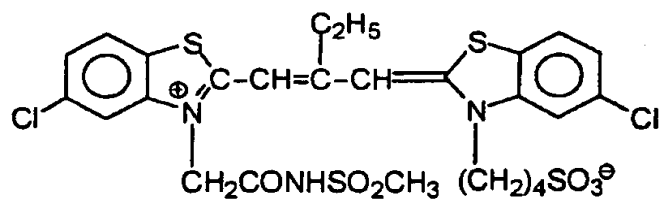
(E m - J の製法)

フタル化率 97% の分子量 100000 のフタル化ゼラチン 0.38 g、KBr 0.9 g を含む水溶液 1200 mL を 60℃ に保ち、pH を 2 に調整し激しく攪拌した。AgNO₃ 1.96 g を含む水溶液と KBr 1.67 g、KI 0.172 g を含む水溶液をダブルジェット法で 30 秒間に渡り添加した。熟成終了後、1 g 当たり 35 μmol のメチオニンを含む分子量 100000 のアミノ基をトリメリット酸で化学修飾したトリメリット化ゼラチン 12.8 g を添加した。pH を 5.9 に調整した後、KBr 2.99 g、NaCl 6.2 g を添加した。AgNO₃ 27.3 g を含む水溶液 60.7 mL と KBr 水溶液をダブルジェット法で 31 分間に渡り添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して -50 mV に保った。AgNO₃ 65.6 g を含む水溶液と KBr 水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の 2.1 倍になるように流量加速して 37 分間に渡り添加した。この時、Em-A の調製で使用した AgI 微粒子乳剤をヨウ化銀含有量が 6.5 mol% になるように同時に流量加速して添加し、かつ銀電位を -50 mV に保った。二酸化チオ尿素 1.5 mg を添加した後、AgNO₃ 41.8 g を含む水溶液 132 mL と KBr 水溶液をダブルジェット法で 13 分間に渡り添加した。添加終了時の銀電位を +40 mV になるように KBr 水溶液の添加を調整した。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム 2 mg を添加した後、KBr を添加して銀電位を -100 mV に調整した。上述の AgI 微粒子乳剤を KI 重量換算で 6.2 g 添加した。添加終了後、直ちに AgNO₃ 88.5 g を含む水溶液 300 mL を 8 分間に渡り添加した。添加終了時の電位が +60 mV になるように KBr 水溶液の添加で調整した。水洗した後、ゼラチンを添加し 40℃ で pH 6.5、pAg 8.2 に調整した。化合物 11 および 12 を添加した後、61℃ に昇温した。増感色素 18、19、20 および 21 を添加した後、K₂IrCl₆、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N,N-ジメチルセレノウレアを添加し最適に化学増感した。化学増感終了時に化合物 13 および 14 を添加した。

【0218】

【化 1 3】

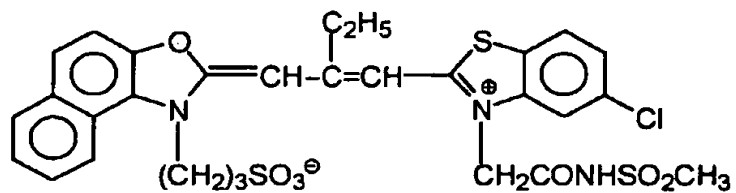
増感色素 1 8



【0 2 1 9】

【化 1 4】

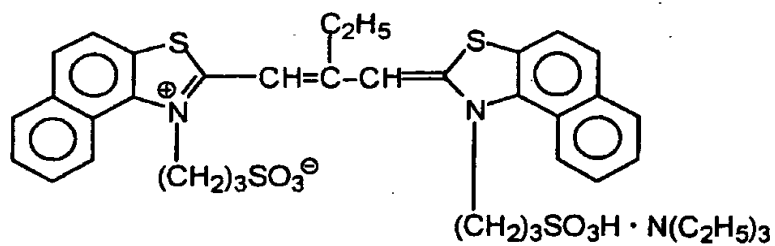
増感色素 1 9



【0 2 2 0】

【化 1 5】

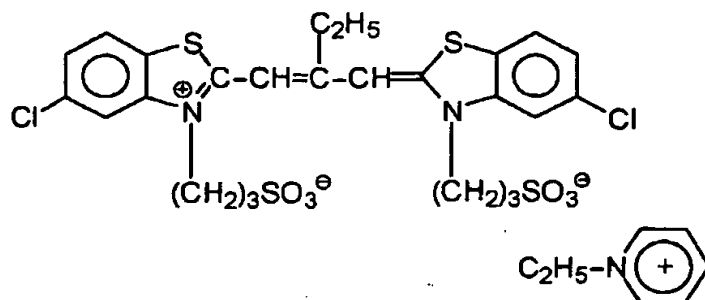
増感色素 2 0



【0 2 2 1】

【化 16】

増感色素 21



【0222】

(Em-Kの製法)

分子量15000の低分子量ゼラチン4.9g、KBr 5.3gを含む水溶液1200mLを60℃に保ち激しく攪拌した。AgNO₃ 8.75gを含む水溶液27mLとKBr 6.45gを含む水溶液36mLを1分間に渡りダブルジェット法で添加した。75℃に昇温した後、AgNO₃ 6.9gを含む水溶液21mLを2分間に渡り添加した。NH₄NO₃ 26g、1N、NaOH 56mLを順次、添加した後、熟成した。熟成終了後pHを4.8に調製した。AgNO₃ 141gを含む水溶液438mLとKBrを102.6g含む水溶液458mLをダブルジェット法で最終流量が初期流量の4倍になるように添加した。55℃に降温した後、AgNO₃ 7.1gを含む水溶液240mLとKIを6.46g含む水溶液をダブルジェット法で5分間に渡り添加した。KBrを7.1g添加した後、ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム4mgとK₂IrCl₆ 0.05mg添加した。AgNO₃ 57.2gを含む水溶液177mLとKBr 40.2gを含む水溶液223mLを8分間に渡ってダブルジェット法で添加した。Em-Jとほぼ同様に水洗し、化学増感した。

【0223】

(Em-Lの製法)

Em-Kの調製において核形成時の温度を40℃に変更した以外は、ほぼ同様にして調製した。

【 0 2 2 4 】

(E m - M、N、O の製法)

E m - H または E m - I とほぼ同様にして調製した。但し化学増感は E m - J とほぼ同様の方法で行った。

E m - A から E m - O のハロゲン化銀乳剤の特性値を表 5 にまとめて示した。

【 0 2 2 5 】

【表 5】

表 5

乳剂 No.	円相当径(μm) 変動係数(%)	厚み(μm) 変動係数(%)	アスペクト比 変動係数(%)	平板度	双晶面間隔(μm) 変動係数(%)	平板粒子が全投影 面積に占める割合(%)	側面に対する (100)面比率 (%)	I 含量(%) 変動係数(%)	Cl 含量 (%)	表面 I 含量 (%)
Em-A	1.98 23	0.198 28	10 35	51	0.014 32	92	23	15 17	0	4.3
Em-B	1.30 25	0.108 27	12 38	111	0.013 30	93	22	11 16	0	3.6
Em-C	1.00 27	0.083 26	12 37	145	0.012 30	93	18	4 8	1	1.8
Em-D	0.75 31	0.075 18	10 29	133	0.010 27	91	33	4 8	2	1.9
Em-E	2.02 31	0.101 19	20 42	198	0.013 33	99	20	7 7	0	2.4
Em-F	1.54 26	0.077 18	20 33	260	0.013 26	99	23	7 7	0	2.5
Em-G	1.08 18	0.072 15	15 19	208	0.008 22	97	23	6 5	0	2.0
Em-H	0.44 16	0.22 13	2 9	9	0.013 18	90	38	3 6	2	1
Em-I	0.33 17	0.165 13	2 12	12	0.013 18	88	42	3 6	2	1
Em-J	1.83 18	0.122 20	15 22	123	0.012 19	98	23	5 6	1	1.8
Em-K	1.09 16	0.156 18	7 19	45	0.013 16	99	22	3 7	0	2.7
Em-L	0.84 17	0.12 18	7 19	58	0.013 16	99	25	3 7	0	2.7
Em-M	0.55 16	0.275 13	2 9	7	0.013 18	90	38	2 6	2	1
Em-N	0.44 17	0.22 13	2 12	9	0.013 18	88	42	2 6	2	1
Em-O	0.33 17	0.165 13	2 12	12	0.013 18	88	46	1 6	2	0.5

【0226】

1) 支持体

本実施例で用いた支持体は、下記の方法により作成した。

ポリエチレン-2, 6-ナフタレートポリマー100重量部と紫外線吸収剤としてTinuvin P, 326 (チバ・ガイギーCiba-Geigy社製) 2重量部とを乾燥した後、300℃にて熔融後、T型ダイから押し出し、140℃で3.3倍の縦延伸を行い、続いて130℃で3.3倍の横延伸を行い、さらに250℃で6秒間熱固定して厚さ90 μ mのPEN (ポリエチレンナフタレート) フィルムを得た。なおこのPENフィルムにはブルー染料、マゼンタ染料及びイエロー染料 (公開技法: 公技番号94-6023号記載のI-1、I-4、I-6、I-24、I-26、I-27、II-5) を適当量添加した。さらに、直径20cmのステンレス巻き芯に巻き付けて、110℃、48時間の熱履歴を与え、巻き癖のつきにくい支持体とした。

【0227】

2) 下塗層の塗設

上記支持体は、その両面にコロナ放電処理、UV放電処理、さらにグロー放電処理をした後、それぞれの面にゼラチン0.1g/m²、ソウジウム α -スルホジ-2-エチルヘキシルサクシネート0.01g/m²、サリチル酸0.04g/m²、p-クロロフェノール0.2g/m²、(CH₂=CHSO₂CH₂CH₂NHCO)₂CH₂ 0.012g/m²、ポリアミド-エピクロルヒドリン重縮合物0.02g/m²の下塗液を塗布して(10cc/m²、バーコーター使用)、下塗層を延伸時高温面側に設けた。乾燥は115℃、6分実施した(乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて115℃となっている)。

【0228】

3) バック層の塗設

下塗後の上記支持体の片方の面にバック層として下記組成の帯電防止層、磁気記録層さらに滑り層を塗設した。

【0229】

3-1) 帯電防止層の塗設

平均粒径0.005 μ mの酸化スズ-酸化アンチモン複合物の比抵抗は5 Ω ・

c mの微粒子粉末の分散物（2次凝集粒子径約 $0.08\mu\text{m}$ ）を $0.2\text{g}/\text{m}^2$ 、ゼラチン $0.05\text{g}/\text{m}^2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CHSO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCO})_2\text{CH}_2$ $0.02\text{g}/\text{m}^2$ 、ポリ（重合度10）オキシエチレン-p-ノニルフェノール $0.005\text{g}/\text{m}^2$ 及びレゾルシンと塗布した。

【0230】

3-2) 磁気記録層の塗設

3-ポリ（重合度15）オキシエチレン-プロピルオキシトリメトキシシラン（15重量%）で被覆処理されたコバルト- γ -酸化鉄（比表面積 $43\text{m}^2/\text{g}$ 、長軸 $0.14\mu\text{m}$ 、単軸 $0.03\mu\text{m}$ 、飽和磁化 $89\text{emu}/\text{g}$ 、 $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}=6/94$ 、表面は酸化アルミ酸化珪素で酸化鉄の2重量%で処理されている） $0.06\text{g}/\text{m}^2$ をジアセチルセルロース $1.2\text{g}/\text{m}^2$ （酸化鉄の分散はオープンニーダーとサンドミルで実施した）、硬化剤として $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_2\text{OCONH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NCO})_3$ $0.3\text{g}/\text{m}^2$ を、溶媒としてアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンを用いてバーコーターで塗布し、膜厚 $1.2\mu\text{m}$ の磁気記録層を得た。マット剤としてシリカ粒子（ $0.3\mu\text{m}$ ）と3-ポリ（重合度15）オキシエチレン-プロピルオキシトリメトキシシラン（15重量%）で処理被覆された研磨剤の酸化アルミ（ $0.15\mu\text{m}$ ）をそれぞれ $1.0\text{mg}/\text{m}^2$ となるように添加した。乾燥は 115°C 、6分実施した（乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて 115°C ）。X-ライト（ブルーフィルター）での磁気記録層の D^B の色濃度増加分は約0.1、また磁気記録層の飽和磁化モーメントは $4.2\text{emu}/\text{g}$ 、保磁力 $7.3\times 10^4\text{A}/\text{m}$ 、角形比は65%であった。

【0231】

3-3) 滑り層の調製

ジアセチルセルロース（ $25\text{mg}/\text{m}^2$ ）、 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{CH}(\text{OH})\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{COOC}_{40}\text{H}_{81}$ （化合物a、 $6\text{mg}/\text{m}^2$ ）/ $\text{C}_{50}\text{H}_{101}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{16}\text{H}$ （化合物b、 $9\text{mg}/\text{m}^2$ ）混合物を塗布した。なお、この混合物は、キシレン/プロピレンモノメチルエーテル（1/1）中で 105°C で溶融し、常温のプロピレンモノメチルエーテル（10倍量）に注加分散して作製した後、アセトン中で分

散物（平均粒径 $0.01\ \mu\text{m}$ ）にしてから添加した。マット剤としてシリカ粒子（ $0.3\ \mu\text{m}$ ）と研磨剤の 3-ポリ（重合度 15）オキシエチレンプロピルオキシトリメトキシシラン（15 重量%）で被覆された酸化アルミ（ $0.15\ \mu\text{m}$ ）をそれぞれ $15\ \text{mg}/\text{m}^2$ となるように添加した。乾燥は 115°C 、6 分行った（乾燥ゾーンのローラーや搬送装置はすべて 115°C ）。滑り層は、動摩擦係数 0.06 （ $5\ \text{mm}\phi$ のステンレス硬球、荷重 $100\ \text{g}$ 、スピード $6\ \text{cm}/\text{分}$ ）、静摩擦係数 0.07 （クリップ法）、また後述する乳剤面と滑り層の動摩擦係数も 0.12 と優れた特性であった。

【0232】

4) 感光層の塗設

次に、前記で得られたバック層の反対側に、下記の組成の各層を重層塗布し、カラーネガ感光材料である試料 201 を作成した。

【0233】

（感光層の組成）

各層に使用する素材の主なものは下記のように分類されている；

E x C : シアンカプラー	UV : 紫外線吸収剤
E x M : マゼンタカプラー	H B S : 高沸点有機溶剤
E x Y : イエローカプラー	H : ゼラチン硬化剤

（具体的な化合物は以下の記載で、記号の次に数値が付けられ、後ろに化学式が挙げられている）

各成分に対応する数字は、 g/m^2 単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については銀換算の塗布量を示す。

【0234】

第1層（第1ハレーション防止層）

黒色コロイド銀	銀	0.155
$0.07\ \mu\text{m}$ の表面かぶらせ AgBrI (2)	銀	0.01
ゼラチン		0.87
E x C - 1		0.002
E x C - 3		0.002

C p d - 2	0. 001
H B S - 1	0. 004
H B S - 2	0. 002。

【0235】

第2層（第2ハレーション防止層）

黒色コロイド銀	銀	0. 066
ゼラチン		0. 407
E x M - 1		0. 050
E x F - 1		2. 0 × 10 ⁻³
H B S - 1		0. 074
固体分散染料 E x F - 2		0. 015
固体分散染料 E x F - 3		0. 020。

【0236】

第3層（中間層）

0. 07 μ m の A g B r I (2)	0. 020
E x C - 2	0. 022
ポリエチルアクリレートラテックス	0. 085
ゼラチン	0. 294。

【0237】

第4層（低感度赤感乳剤層）

沃臭化銀乳剤M	銀	0. 065
沃臭化銀乳剤N	銀	0. 100
沃臭化銀乳剤O	銀	0. 158
E x C - 1		0. 109
E x C - 3		0. 044
E x C - 4		0. 072
E x C - 5		0. 011
E x C - 6		0. 003
C p d - 2		0. 025

C p d - 4	0. 0 2 5
H B S - 1	0. 1 7
ゼラチン	0. 8 0。

【 0 2 3 8 】

第 5 層（中感度赤感乳剤層）

沃臭化銀乳剤 K	銀	0. 2 1
沃臭化銀乳剤 L	銀	0. 6 2
E x C - 1		0. 1 4
E x C - 2		0. 0 2 6
E x C - 3		0. 0 2 0
E x C - 4		0. 1 2
E x C - 5		0. 0 1 6
E x C - 6		0. 0 0 7
C p d - 2		0. 0 3 6
C p d - 4		0. 0 2 8
H B S - 1		0. 1 6
ゼラチン		1. 1 8。

【 0 2 3 9 】

第 6 層（高感度赤感乳剤層）

沃臭化銀乳剤 J	銀	1. 4 7
E x C - 1		0. 1 8
E x C - 3		0. 0 7
E x C - 6		0. 0 2 9
E x C - 7		0. 0 1 0
E x Y - 5		0. 0 0 8
C p d - 2		0. 0 4 6
C p d - 4		0. 0 7 7
H B S - 1		0. 2 5
H B S - 2		0. 1 2

ゼラチン 2. 12。

【0240】

第7層（中間層）

Cpd-1 0. 089

固体分散染料ExF-4 0. 030

HB S-1 0. 050

ポリエチルアクリレートラテックス 0. 83

ゼラチン 0. 84。

【0241】

第8層（赤感層へ重層効果を与える層）

沃臭化銀乳剤E 銀 0. 560

Cpd-4 0. 030

ExM-2 0. 096

ExM-3 0. 028

ExY-1 0. 031

ExG-1 0. 006

HB S-1 0. 085

HB S-3 0. 003

ゼラチン 0. 58。

【0242】

第9層（低感度緑感乳剤層）

沃臭化銀乳剤G 銀 0. 39

沃臭化銀乳剤H 銀 0. 28

沃臭化銀乳剤I 銀 0. 35

ExM-2 0. 36

ExM-3 0. 045

ExG-1 0. 005

HB S-1 0. 28

HB S-3 0. 01

HSB-4	0.27
ゼラチン	1.39。

【0243】

第10層（中感度緑感乳剤層）

沃臭化銀乳剤F	銀	0.20
沃臭化銀乳剤G	銀	0.25
ExC-6		0.009
ExM-2		0.031
ExM-3		0.029
ExY-1		0.006
ExM-4		0.028
ExG-1		0.005
HSB-1		0.064
HSB-3		2.1×10^{-3}
ゼラチン		0.44。

【0244】

第11層（高感度緑感乳剤層）

実施例-1の乳剤	銀	0.99
ExC-6		0.004
ExM-1		0.016
ExM-3		0.036
ExM-4		0.020
ExM-5		0.004
ExY-5		0.003
ExM-2		0.013
ExG-1		0.005
Cpd-4		0.007
HSB-1		0.18
ポリエチルアクリレートラテックス		0.099

ゼラチン 1. 1 1。

【 0 2 4 5 】

第 1 2 層 (イエローフィルター層)

黄色コロイド銀 銀 0. 0 4 7

C p d - 1 0. 1 6

固体分散染料 E x F - 5 0. 0 1 0

固体分散染料 E x F - 6 0. 1 5 3

H B S - 1 0. 0 8 2

ゼラチン 1. 0 5 7。

【 0 2 4 6 】

第 1 3 層 (低感度青感乳剤層)

沃臭化銀乳剤 B 銀 0. 1 8

沃臭化銀乳剤 C 銀 0. 2 0

沃臭化銀乳剤 D 銀 0. 0 7

E x C - 1 0. 0 4 1

E x C - 8 0. 0 1 2

E x Y - 1 0. 0 3 5

E x Y - 2 0. 7 1

E x Y - 3 0. 1 0

E x Y - 4 0. 0 0 5

C p d - 2 0. 1 0

C p d - 3 $4. 0 \times 10^{-3}$

H B S - 1 0. 2 4

ゼラチン 1. 4 1。

【 0 2 4 7 】

第 1 4 層 (高感度青感乳剤層)

沃臭化銀乳剤 A 銀 0. 7 5

E x C - 1 0. 0 1 3

E x Y - 2 0. 3 1

E x Y - 3	0. 0 5
E x Y - 6	0. 0 6 2
C p d - 2	0. 0 7 5
C p d - 3	$1. 0 \times 10^{-3}$
H B S - 1	0. 1 0
ゼラチン	0. 9 1。

【0248】

第15層（第1保護層）

0. 0 7 μ m の A g B r I (2)	銀	0. 3 0
U V - 1		0. 2 1
U V - 2		0. 1 3
U V - 3		0. 2 0
U V - 4		0. 0 2 5
F - 1 8		0. 0 0 9
F - 1 9		0. 0 0 5
F - 2 0		0. 0 0 5
H B S - 1		0. 1 2
H B S - 4		$5. 0 \times 10^{-2}$
ゼラチン		2. 3。

【0249】

第16層（第2保護層）

H - 1	0. 4 0
B - 1 (直径 1. 7 μ m)	$5. 0 \times 10^{-2}$
B - 2 (直径 1. 7 μ m)	0. 1 5
B - 3	0. 0 5
S - 1	0. 2 0
ゼラチン	0. 7 5。

【0250】

更に、各層に適宜、保存性、処理性、圧力耐性、防黴・防菌性、帯電防止性及

び塗布性をよくするために、W-1 ないし W-5、B-4 ないし B-6、F-1 ないし F-18 及び、鉄塩、鉛塩、金塩、白金塩、パラジウム塩、イリジウム塩、ルテニウム塩、ロジウム塩が含有されている。また、第8層の塗布液にハロゲン化銀1モル当たり 8.5×10^{-3} グラム、第11層に 7.9×10^{-3} グラムのカルシウムを硝酸カルシウム水溶液で添加し、試料を作製した。

【0251】

第11層の実施例1で調製した乳剤を変更することにより表6に記載の試料201から209を作成した。

【0252】

有機固体分散染料の分散物の調製

下記、E x F-3を次の方法で分散した。即ち、水21.7 mL及び5%水溶液のp-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ソーダ3 mL並びに5%水溶液のp-オクチルフェノキシポリオキシエチレンエーテル（重合度10）0.5 gとを700 mLのポットミルに入れ、染料E x F-3を5.0 gと酸化ジルコニウムビーズ（直径1 mm）500 mLを添加して内容物を2時間分散した。この分散には中央工機製のBO型振動ボールミルを用いた。分散後、内容物を取り出し、12.5%ゼラチン水溶液8 gに添加し、ビーズを濾過して除き、染料のゼラチン分散物を得た。染料微粒子の平均粒径は0.24 μ mであった。

【0253】

同様にして、E x F-4の固体分散物を得た。染料微粒子の平均粒径は0.45 μ mであった。E x F-2は欧州特許出願公開（EP）第549,489 A号明細書の実施例1に記載の微小析出（Microprecipitation）分散方法により分散した。平均粒径は0.06 μ mであった。

【0254】

E x F-6の固体分散物を以下の方法で分散した。

水を18%含むE x F-6のウェットケーキ2800 gに4000 gの水及びW-2の3%溶液を376 g加えて攪拌し、E x F-6の濃度32%のスラリーとした。次にアイメックス（株）製ウルトラビスコミル（UVM-2）に平均粒

径 0. 5 m m のジルコニアビーズを 1 7 0 0 m L 充填し、スラリーを通して周速約 1 0 m / s e c、吐出量 0. 5 L / m i n で 8 時間粉碎した。平均粒径は 0. 5 2 μ m であった。

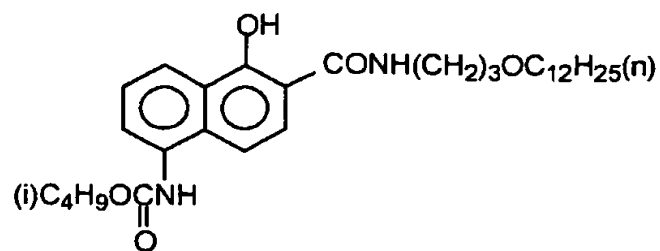
【 0 2 5 5 】

上記各層の形成に用いた化合物は、以下に示すとおりである。

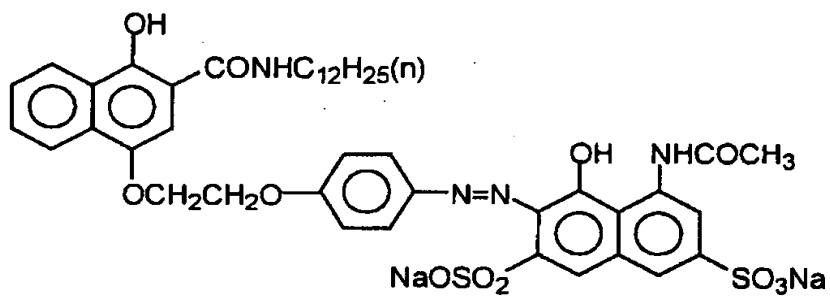
【 0 2 5 6 】

【化 1 7】

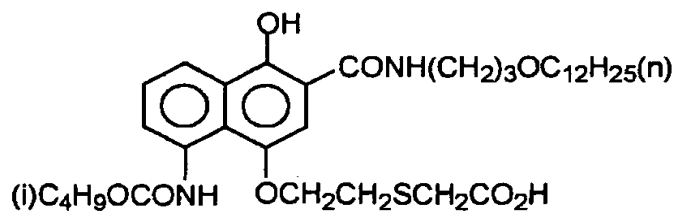
ExC-1



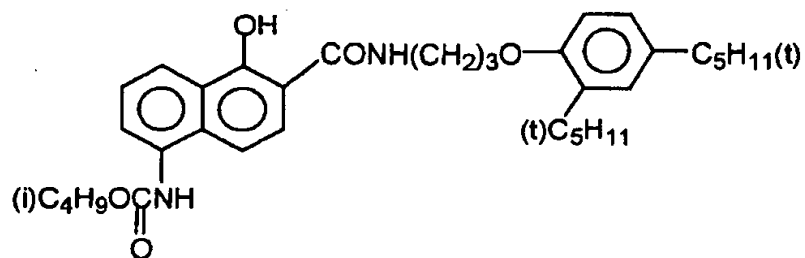
ExC-2



ExC-3



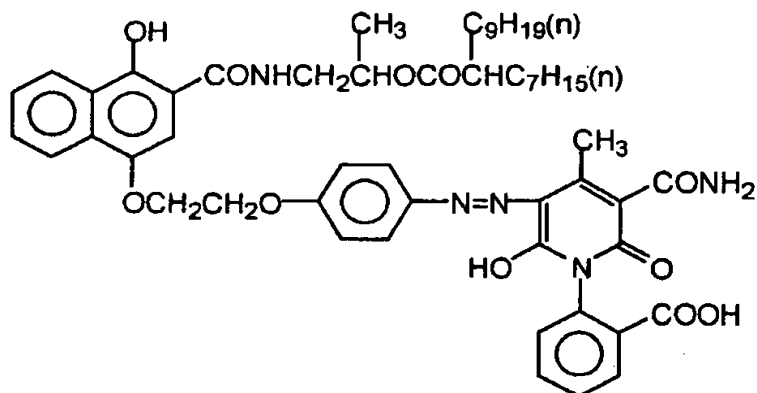
ExC-4



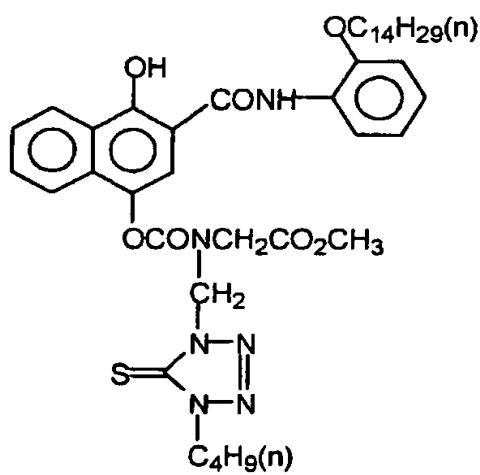
【 0 2 5 7】

【化 1 8】

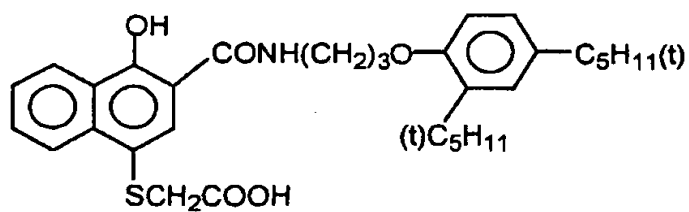
ExC-5



ExC-6



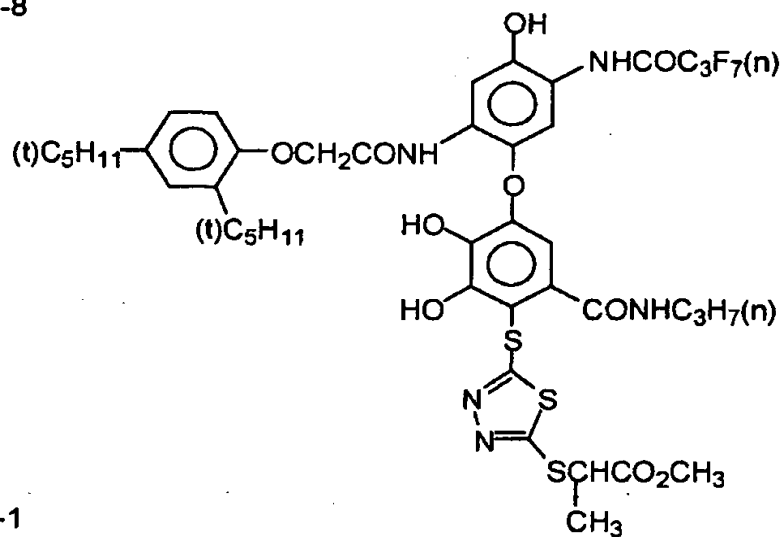
ExC-7



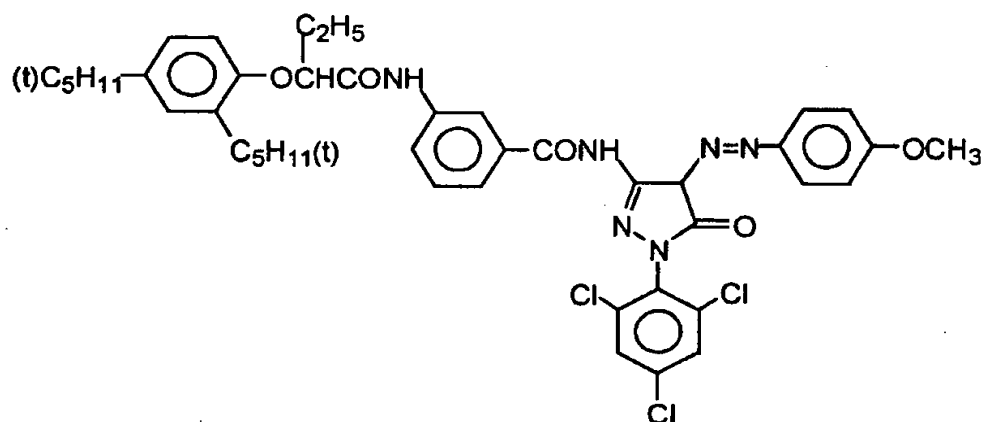
【 0 2 5 8 】

【化 1 9】

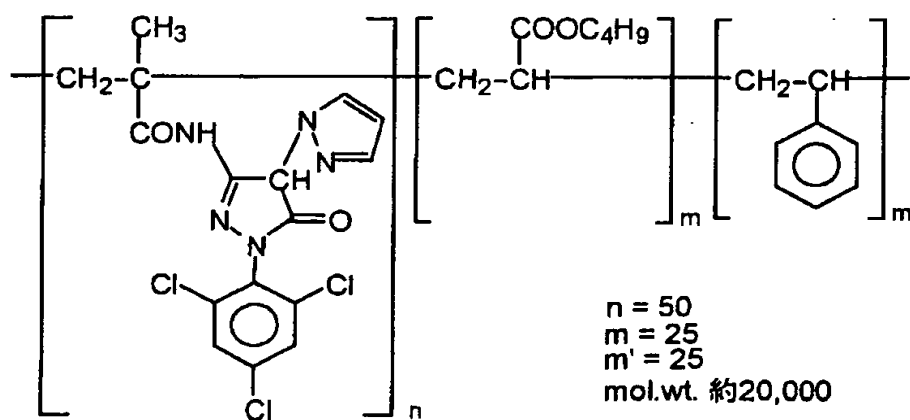
ExC-8



ExM-1



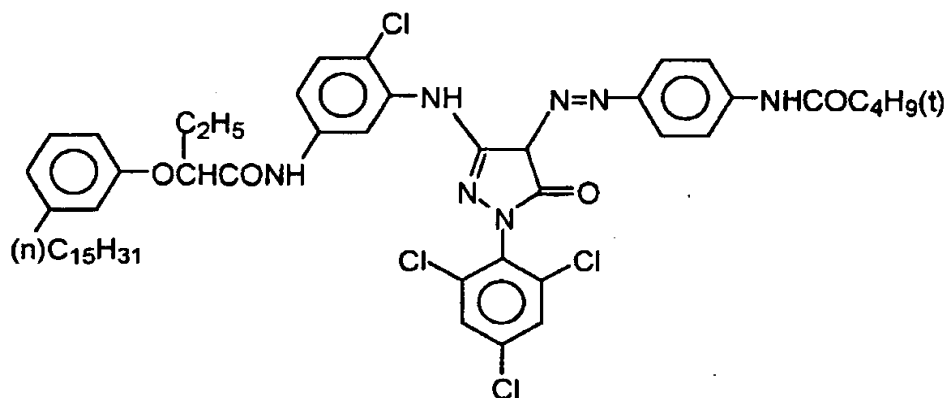
ExM-2



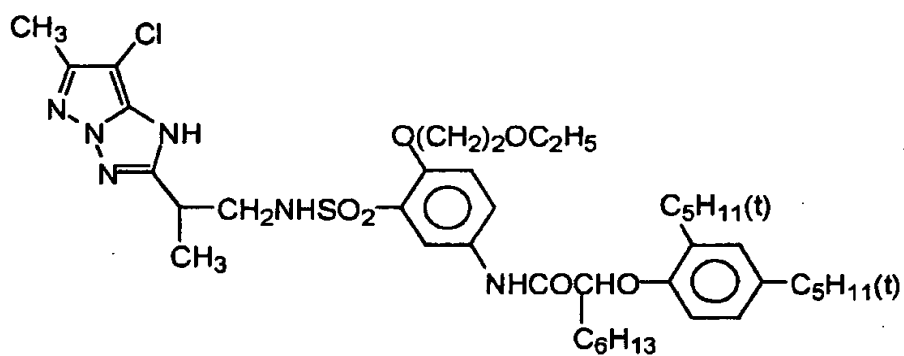
【0 2 5 9】

【化 2 0】

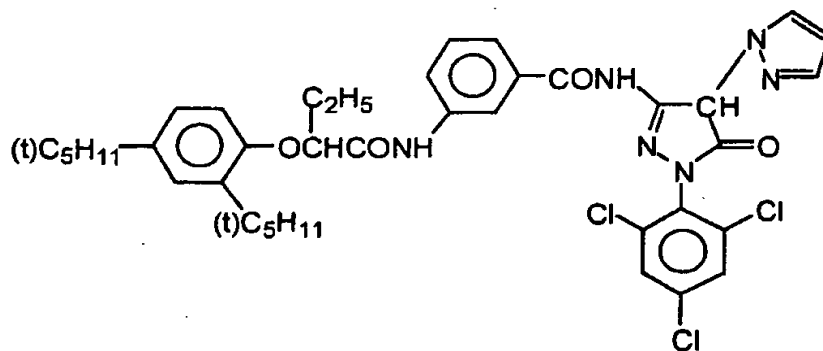
ExM-3



ExM-4



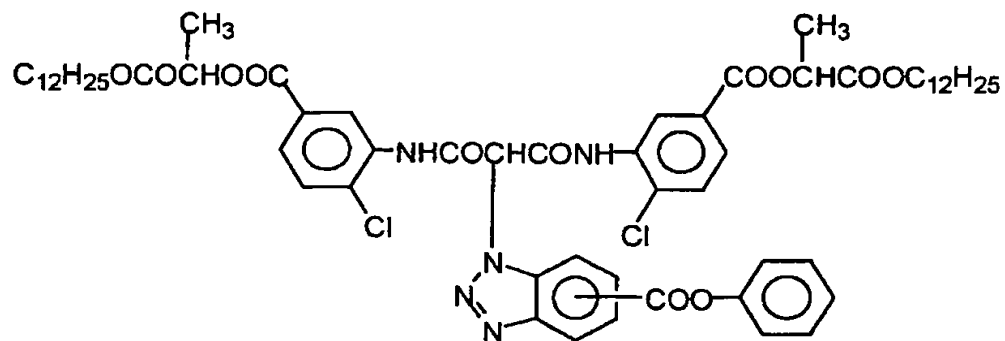
ExM-5



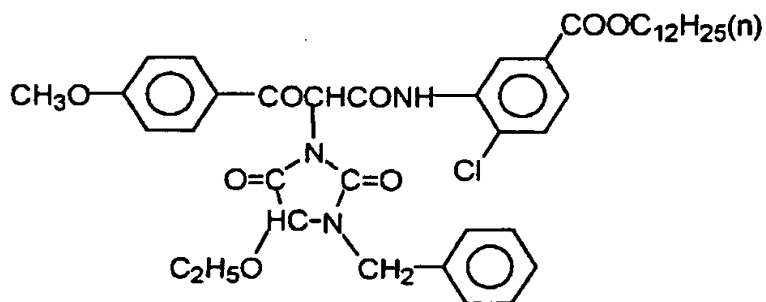
【 0 2 6 0】

【化 2 1】

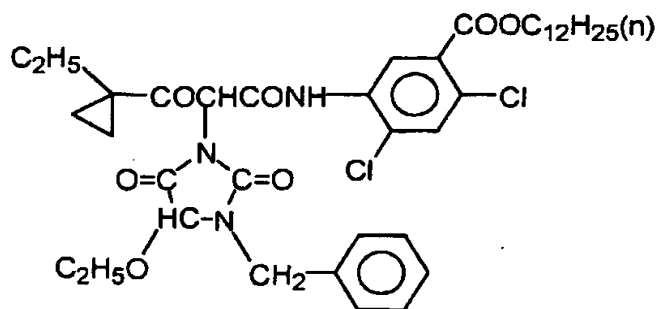
ExY-1



ExY-2



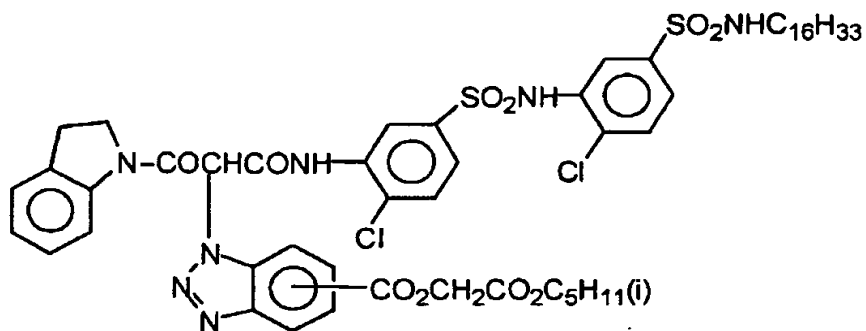
ExY-3



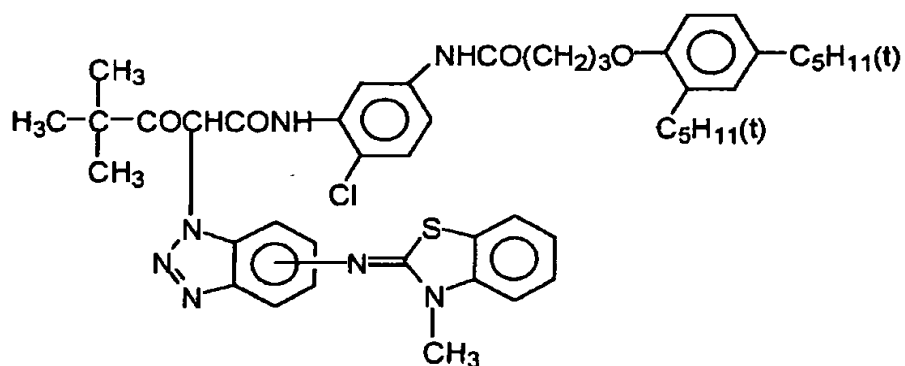
【 0 2 6 1】

【化 2 2】

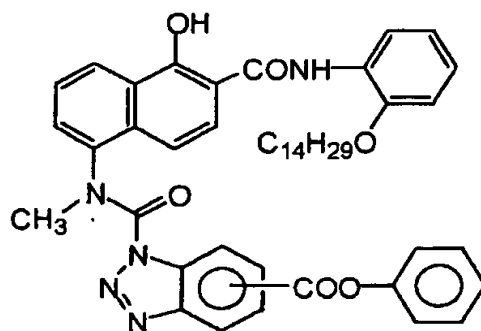
ExY-4



ExY-5



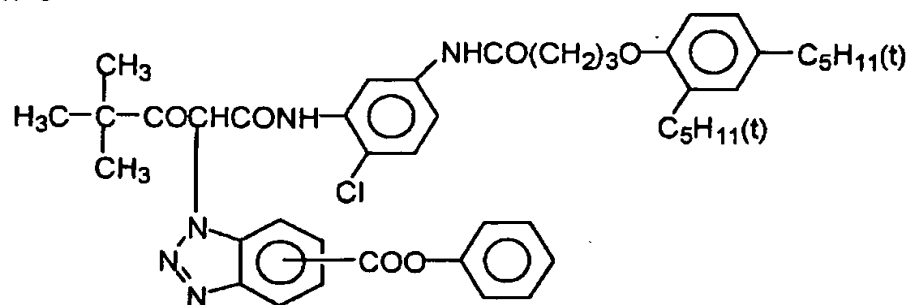
ExG-1



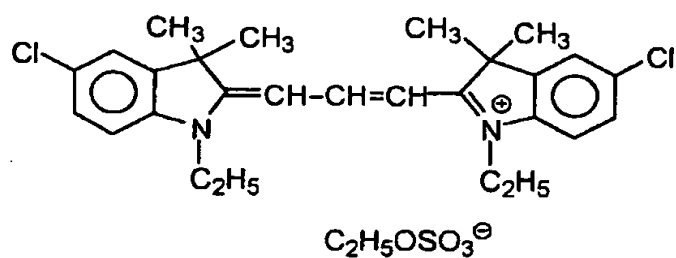
【0 2 6 2】

【化 2 3】

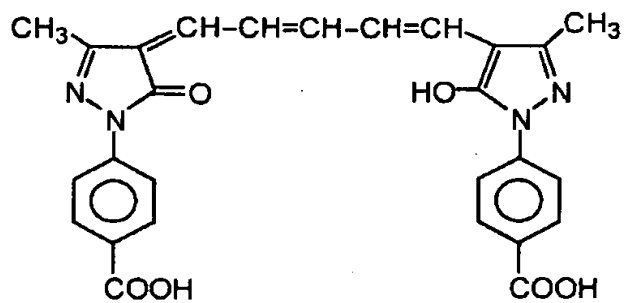
ExY-6



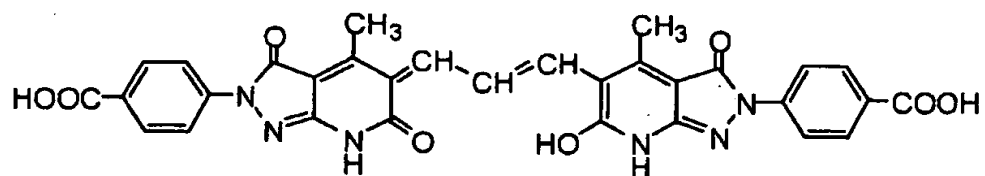
ExF-1



ExF-2



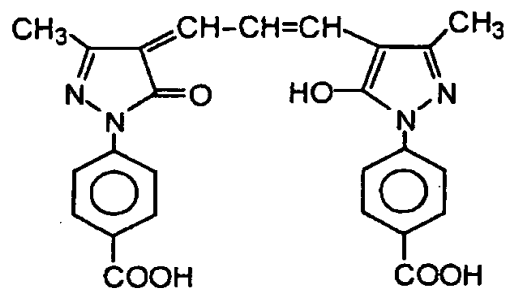
ExF-3



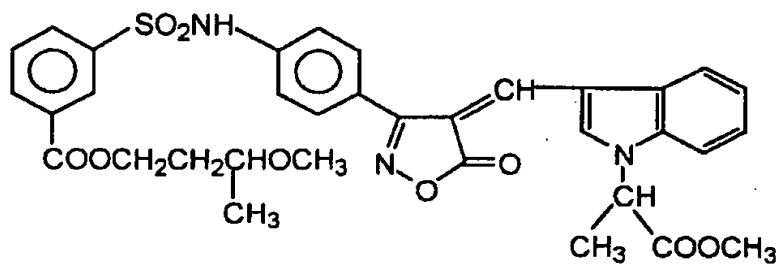
【 0 2 6 3 】

【化 24】

ExF-4



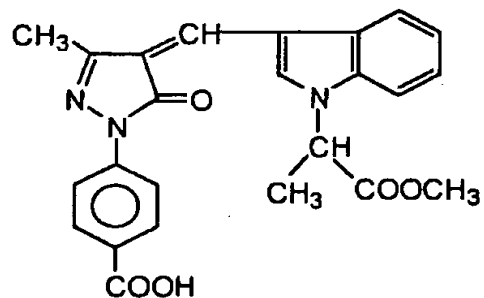
ExF-5



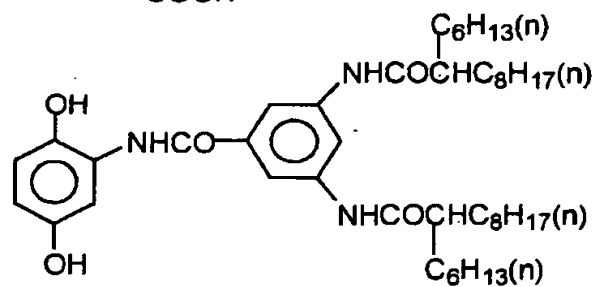
【0264】

【化 25】

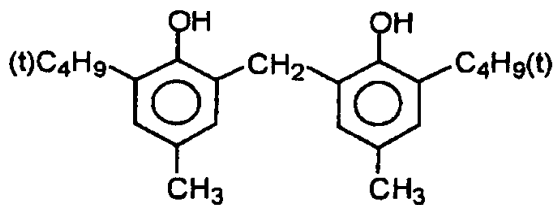
ExF-6



Cpd-1



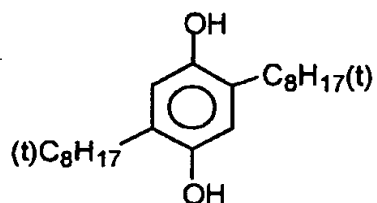
Cpd-2



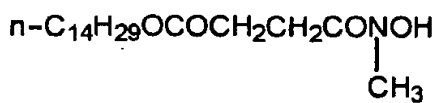
【 0 2 6 5 】

【 化 2 6 】

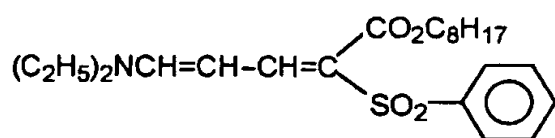
Cpd-3



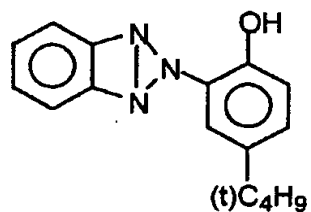
Cpd-4



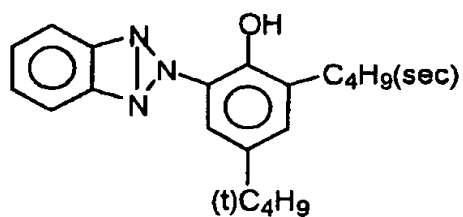
UV-1



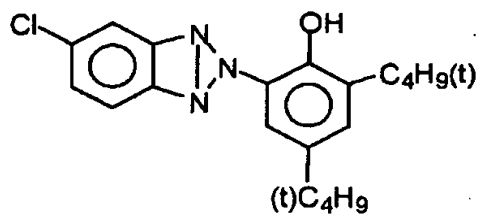
UV-2



UV-3



UV-4

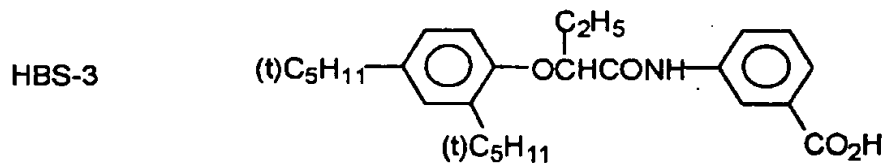


【 0 2 6 6 】

【化 2 7】

HBS-1 トリクレジルホスフェート

HBS-2 ジー n - ブチルフタレート

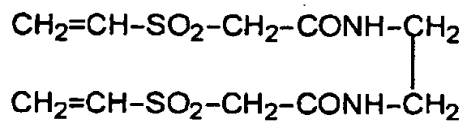


HBS-4 トリ (2 - エチルヘキシル) ホスフェート

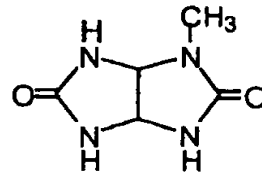
【 0 2 6 7 】

【化 2 8】

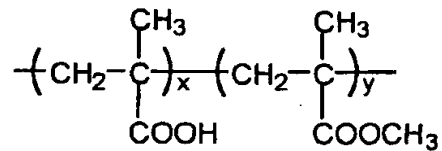
H-1



S-1



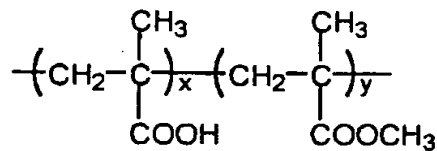
B-1



$x/y=10/90$ (重量比)

平均分子量：約35,000

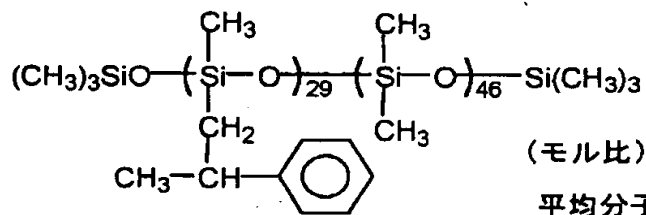
B-2



$x/y=40/60$ (重量比)

平均分子量：約20,000

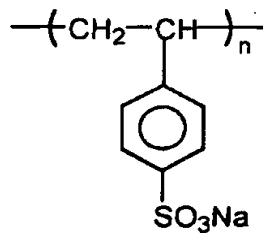
B-3



(モル比)

平均分子量：約8,000

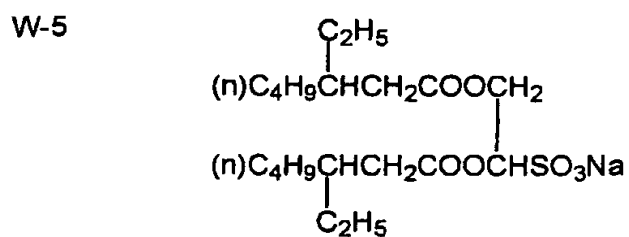
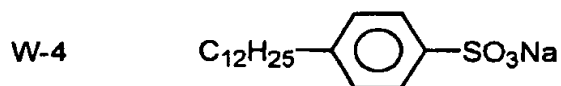
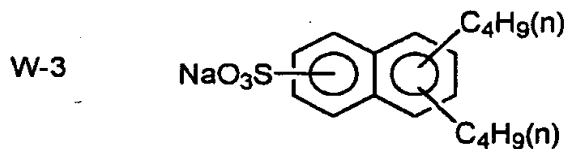
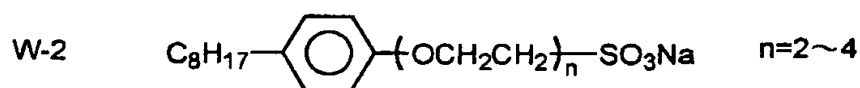
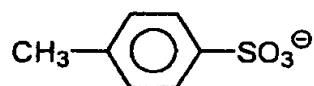
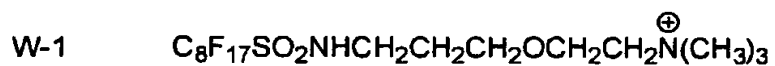
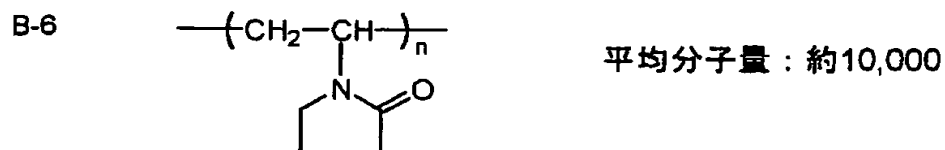
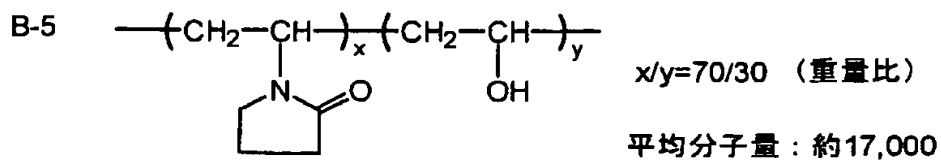
B-4



平均分子量：約750,000

【0 2 6 8】

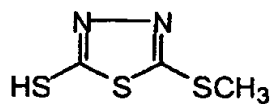
【化 2 9】



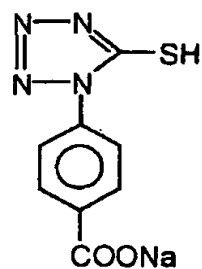
【 0 2 6 9】

【化 30】

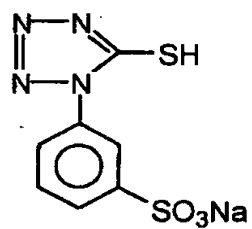
F-1



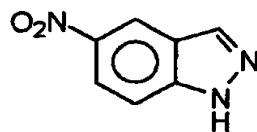
F-2



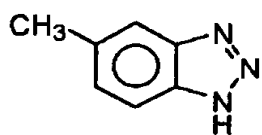
F-3



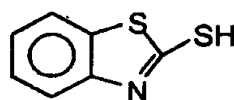
F-4



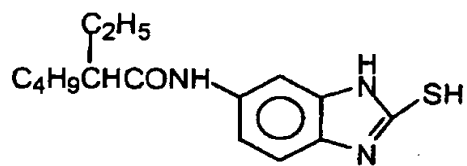
F-5



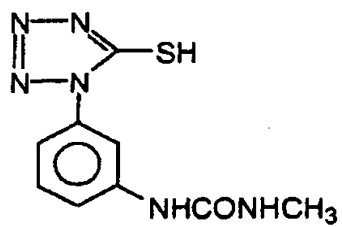
F-6



F-7



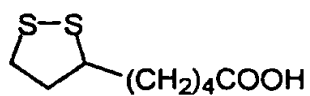
F-8



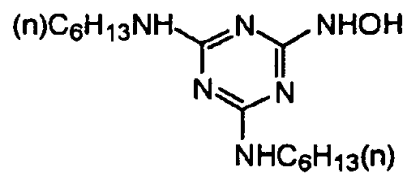
【0270】

【化 3 1】

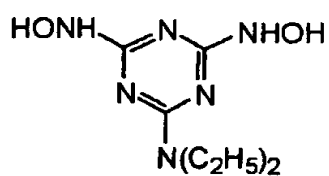
F-9



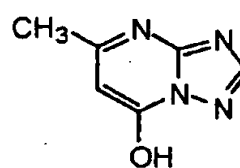
F-10



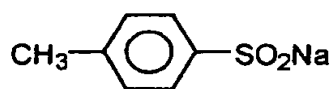
F-11



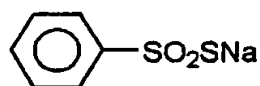
F-12



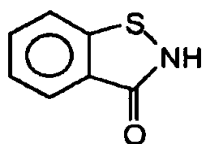
F-13



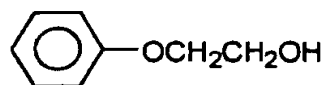
F-14



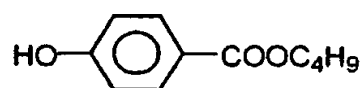
F-15



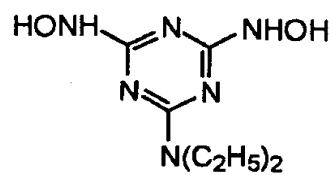
F-16



F-17



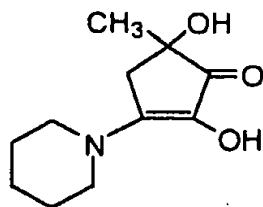
F-18



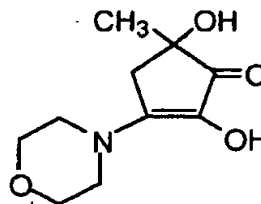
【 0 2 7 1】

【化 3 2】

F-19



F-20



【0 2 7 2】

これらの試料を40℃、相対湿度70%の条件下で14時間硬膜処理を施した。その後、富士フイルム（株）製ゼラチンフィルターSC-39（カットオフ波長が390nmである長波長光透過フィルター）と連続ウェッジを通して1/100秒間露光した。現像は富士写真フイルム社製自動現像機FP-360Bを用いて以下により行った。尚、漂白浴のオーバーフロー液を後浴へ流さず、全て廃液タンクへ排出する様に改造を行った。このFP-360Bは発明協会公開技法94-4992号に記載の蒸発補正手段を搭載している。

【0 2 7 3】

処理工程及び処理液組成を以下に示す。

（処理工程）

工程	処理時間	処理温度	補充量*	タンク容量
発色現像	3分 5秒	37.8℃	20 mL	11.5 L
漂 白	50秒	38.0℃	5 mL	5 L
定着 (1)	50秒	38.0℃	—	5 L
定着 (2)	50秒	38.0℃	8 mL	5 L
水 洗	30秒	38.0℃	17 mL	3 L
安定 (1)	20秒	38.0℃	—	3 L
安定 (2)	20秒	38.0℃	15 mL	3 L
乾 燥	1分30秒	60.0℃		

* 補充量は感光材料35mm幅1.1m当たり（24Ex. 1本相当）。

【0 2 7 4】

安定液及び定着液は（２）から（１）への向流方式であり、水洗水のオーバーフロー液は全て定着浴（２）へ導入した。尚、現像液の漂白工程への持ち込み量、漂白液の定着工程への持ち込み量、及び定着液の水洗工程への持ち込み量は感光材料 35 mm 幅 1.1 m 当たりそれぞれ 2.5 mL、2.0 mL、2.0 mL であった。また、クロスオーバーの時間はいずれも 6 秒であり、この時間は前工程の処理時間に包含される。

【 0 2 7 5 】

上記処理機の開口面積は発色現像液で 100 cm²、漂白液で 120 cm²、その他の処理液は約 100 cm² であった。

【 0 2 7 6 】

以下に処理液の組成を示す。

（発色現像液）	タンク液（g）	補充液（g）
ジエチレントリアミン五酢酸	3.0	3.0
カテコール-3, 5-ジスルホン酸		
ジナトリウム	0.3	0.3
亜硫酸ナトリウム	3.9	5.3
炭酸カリウム	39.0	39.0
ジナトリウム-N, N-ビス（2-スルホナートエチル）ヒドロキシルアミン	1.5	2.0
臭化カリウム	1.3	0.3
沃化カリウム	1.3 mg	—
4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデン	0.05	—
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.4	3.3
2-メチル-4-〔N-エチル-N-（β-ヒドロキシエチル）アミノ〕		
アニリン硫酸塩	4.5	6.5
水を加えて	1.0 L	1.0 L
pH（水酸化カリウムと硫酸にて調整）	10.05	10.18。

【0277】

(漂白液)

タンク液 (g)

補充液 (g)

1, 3-ジアミノプロパン四酢酸第二

鉄アンモニウム一水塩

113

170

臭化アンモニウム

70

105

硝酸アンモニウム

14

21

コハク酸

34

51

マレイン酸

28

42

水を加えて

1.0 L

1.0 L

pH [アンモニア水で調整]

4.6

4.0。

【0278】

(定着 (1) タンク液)

上記漂白タンク液と下記定着タンク液の5対95 (容量比) 混合液

(pH 6.8)。

【0279】

(定着 (2))

タンク液 (g)

補充液 (g)

チオ硫酸アンモニウム水溶液

240 mL

720 mL

(750 g/L)

イミダゾール

7

21

メタンチオスルホン酸アンモニウム

5

15

メタンスルフィン酸アンモニウム

10

30

エチレンジアミン四酢酸

13

39

水を加えて

1.0 L

1.0 L

pH [アンモニア水、酢酸で調整]

7.4

7.45。

【0280】

(水洗水)

水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂 (ロームアンドハース社製アンバーライトIR-120B) と、OH型強塩基性アニオン交換樹脂 (同アンバーライトIR-400) を充填した混床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイ

オン濃度を 3 mg/L 以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム 20 mg/L と硫酸ナトリウム 150 mg/L を添加した。この液の pH は 6.5 ～ 7.5 の範囲にあった。

【0281】

(安定液) タンク液、補充液共通

(単位 g)

p-トルエンスルフィン酸ナトリウム	0.03
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル	0.2
(平均重合度 10)	
1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン・ナトリウム	0.10
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩	0.05
1,2,4-トリアゾール	1.3
1,4-ビス(1,2,4-トリアゾール-1-イルメチル)ピペラジン	0.75
水を加えて	1.0 L
pH	8.5。

【0282】

発色現像液の補充量を半分にして同様の処理を行った。結果を表-6に示す。感度は、かぶりプラス0.2の濃度における値であり、試料No. 201の感度値を100とした相対値で表す。

【0283】

【表 6】

表 6

試料 No.	ホト平板 粒子乳剤	比較例 沈着法	標準現像		補充量半分		備考
			かぶり	感度	かぶり	感度	
201	b	①	0.15	100	0.12	62	比較例
202	b	②	0.15	130	0.12	73	比較例
203	b	③	0.13	93	0.11	50	比較例
204	d	①	0.14	166	0.12	124	本発明
205	d	②	0.14	180	0.12	146	本発明
206	d	③	0.12	210	0.11	180	本発明
207	e	①	0.13	190	0.11	166	本発明
208	e	②	0.12	210	0.11	170	本発明
209	e	③	0.11	233	0.10	210	本発明

【0284】

表6から明らかなように、本発明の乳剤を用いることにより感度が高くかつ現像処理依存性が改良された感材を得ることができることが判る。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高感度で保存性が良好でかつ処理依存性の小さいハロゲン化銀写真乳剤及びそのような乳剤を用いた写真感光材料を提供すること。

【解決手段】 全投影面積の70%以上が下記(i)から(v)を満たす平板粒子で占められていることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

(i) (111)面を主表面とする沃塩臭化銀粒子

(ii) 最小の長さを有する辺の長さに対する最大の長さを有する辺の長さの比が2以下である六角形粒子

(iii) 六角形の六つの頂点部のみにエピタキシャル接合を各々一つずつ合計六つ有する完全エピタキシャル粒子

(iv) 塩化銀含有率が1モル%以上6モル%以下

(v) 沃化銀含有率が0.5モル%以上10モル%以下

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名 富士写真フイルム株式会社